



**Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут»**

Навчальний посібник

**НОВІ РЕЧОВИНИ**

**Частина 2**

**П'єзоелектричні та сегнетоелектричні матеріали**

**Богорош О.Т., Воронов С.О., Котовський В.Й.**

Під загальною редакцією проф. Богороша О.Т.

**Київ-2015**

**УДК 539.2;621.315.5/6**  
**ББК 31.23**

*Рекомендовано Міністерством освіти і науки України  
від 17.11. 2010 р., № 1/11-10614  
як навчальний посібник для студентів  
вищих навчальних закладів України.*

Рецензенти: *В.М. Локтєв*, д.т.н., проф., акад.  
Національної академії наук України.  
*Ю.М.Коваль*, д.ф.-м.н., проф.,  
чл.-кор. НАН України.  
*О.А. Шматко*, д.т.н., проф., зав. відділу  
Інституту фізики металів.

Під загальною редакцією д.т.н., проф... Богороша О.Т.

НОВІ РЕЧОВИНИ. Частина 2. П'єзоелектричні та сегнетоелектричні матеріали.  
Навчальний посібник- Київ, НТУУ «КПІ». – 2015. – 274 с., Іл. 177. Табл. 27,  
Бібл.: 125 назв.

У 2 частині навчального посібника розглянуто основні напрямки сучасного отримання та використання п'єзоелектричних та сегнетоелектричних матеріалів.

Наведено аналіз сучасних уявлень щодо структур п'єзоелектричних та сегнетоелектричних матеріалів, а також нових матеріалів зі вказаними властивостями.

Навчальний посібник розраховано на студентів старших курсів (спеціалістів, магістрів), аспірантів вузів, що спеціалізуються в області матеріалознавства, прогнозування і отримання в умовах реального виробництва матеріалів і речовин із заданими властивостями.

ISBN 5-11-004558-9

© О.Т. Богорош,  
С.О. Воронов,  
В.Й. Котовський

**Б 745**

2015

## Зміст

Передмова .....	8
Вступ (основні визначення) .....	11
<b>1. Феноменологічний опис п'єзоелектрики .....</b>	<b>...</b>
1.1. Електричні властивості п'єзоелектриків .....	21
1.1.1. Характеристики електроіндукованої поляризації .....	22
1.1.2. Діелектрична не лінійність .....	24
1.1.3. Діелектрична анізотропія .....	25
1.1.4. Механізми електроіндукованої поляризації .....	29
1.1.5. Динамічні властивості пружної та теплової поляризації .....	40
1.1.6. Механізми діелектричних втрат у п'єзоелектриках .....	51
<b>Резюме .....</b>	<b>65</b>
<b>Контрольні запитання до розділу 1. ....</b>	<b>67</b>
1.2. Механічні властивості кристалів і текстур .....	70
1.2.1. Тензори механічних напружень .....	70
1.2.2. Тензор механічних деформацій .....	74
1.2.3. Пружна жорсткість і пружна піддатливість .....	76
1.2.4. Пружні хвилі в кристалах і текстурах .....	82
<b>Резюме .....</b>	<b>89</b>
1.3. Електромеханічні властивості кристалів і текстур .....	90
1.3.1. Граничні умови .....	90
1.3.2. Прямий п'єзоелектричний ефект .....	93
1.3.3. Обернений п'єзоелектричний ефект .....	100
1.3.4. Ефективна діелектрична проникність п'єзоелектриків .....	105
1.3.5. Електрострикція і п'єзоэффект .....	108
1.3.6. Механізми електромеханічного зв'язку .....	112
1.3.7. П'єзоелектричний резонанс .....	118
<b>Резюме .....</b>	<b>127</b>
<b>Контрольні запитання до розділів 1.1.–1.3. ....</b>	<b>128</b>
<b>2. Теоретичні аспекти п'єзоелектрики .....</b>	<b>130</b>
2.1. Електромеханічний зв'язок у п'єзоелектриках .....	131
2.1.1. Коефіцієнт електромеханічного зв'язку .....	131

2.1.2. Електро механічна взаємодія у разі прямого п'єзоефекту .....	134
2.1.3. Електро механічна взаємодія у разі оберненого п'єзоефекту .....	138
<b>Резюме .....</b>	<b>145</b>
2.2. Термодинамічний опис п'єзоелектричного ефекту ..	145
2.2.1. Термодинамічні потенціали .....	146
2.2.2. Термодинаміка п'єзоефекту .....	148
<b>Резюме .....</b>	<b>150</b>
2.3. Фізична природа власної полярності кристалів .....	151
2.3.1. Діаграма зв'язку пружних, електричних та теплових ефектів .....	151
2.3.2. Електричні моменти вищих порядків .....	154
2.3.3. Експериментальні дані про спорідненість п'єзоелектриків і піроелектриків .....	159
<b>Резюме .....</b>	<b>164</b>
<b>Контрольні запитання до розділів 2.1. - 2.3. ....</b>	<b>165</b>
2.4. Теорія піроелектричного і сегнетоелектричного ефектів .....	167
2.4.1. Механізм утворення піроефекту .....	167
2.4.2. Термодинамічний опис піроефекту .....	170
2.4.3. Особливості сегнетоелектриків .....	178
2.4.4. Фізична природа сегнетоелектрики .....	181
2.4.5. Термодинамічний опис сегнетоелектриків .....	189
<b>Резюме .....</b>	<b>199</b>
2.5. Термоп'єзоелектрика (штучний піроефект) .....	200
2.5.1. Модельний опис термоп'єзоелектрики .....	201
2.5.2. Порівняння піроелектрики та термоп'єзоелектрики .....	206
2.5.3. Термодинамічний опис термоп'єзоелектрики .....	211
<b>Резюме .....</b>	<b>218</b>
2.6. П'єзо-, піросенсорика на основі арсеніду і нітриду галію .....	219
2.6.1. Модельний опис піросенсорики у сфалеритах .....	220
2.6.2. Термодинаміка термоп'єзоелектрики у сфалеритах .....	223
2.6.3. Особливості застосування нітриду галію .....	228



<b>Резюме .....</b>	<b>231</b>
<b>Контрольні запитання до розділів 2.4.–2.6. ....</b>	<b>232</b>
<b>3. П'єзоелектрики різного призначення .....</b>	<b>234</b>
3.1. Основні п'єзоелектричні матеріали.....	236
3.1.1. П'єзоелектричні кристали .....	236
3.1.2. П'єзоелектрична кераміка .....	245
3.1.3. Полімерні п'єзоелектричні плівки .....	254
3.1.4. Неорганічні п'єзоелектричні плівки .....	258
3.1.5. Електрострикційні матеріали (релаксори) .....	259
3.1.6. Релаксаторні матеріали (релаксатори) .....	260
<b>Резюме .....</b>	<b>267</b>
3.2. Прямий п'єзоефект в електроніці .....	268
3.2.1. Детектори механічного напруження і акселерометри .....	271
3.2.2. Акустичні сенсори для різних частотних діапазонів .....	274
3.2.3. П'єзоелектричні кабелі .....	277
3.2.4. П'єзоелектричні генератори високої напруги .....	279
3.2.5. П'єзоелектричні енергетичні пристрої .....	280
3.2.6. П'єзокомпозитні гасителі вібрацій (демпфери) ....	281
<b>Резюме .....</b>	<b>282</b>
<b>Контрольні запитання до розділів 3.1.–3.2. ....</b>	<b>283</b>
3.3. Обернений п'єзоефект в електроніці .....	285
3.3.1. П'єзокерамічні перетворювачі енергії .....	285
3.3.2. П'єзоелектричні приводи (актюатори) .....	288
3.3.3. П'єзоелектричні мікропозиціонери .....	292
3.3.4. П'єзоелектричні двигуни (мотори) .....	293
<b>Резюме .....</b>	<b>297</b>
3.4. П'єзоелектричні пристрої засновані на резонансі ....	298
3.4.1. Стабілізатори частоти .....	298
3.4.2. П'єзоелектричні трансформатори .....	300
3.4.3. Прецизійні резонансні датчики .....	302
<b>Резюме .....</b>	<b>303</b>
3.5. П'єзоелектричні перетворювачі сигналів .....	304
3.5.1. П'єзоелектричні фільтри .....	304
3.5.2. Ультразвукові лінії затримки .....	307
3.5.3. Поверхневі акустичні хвилі в п'єзоелектриках ....	308

3.5.4. Взаємодія акустичних і оптичних хвиль .....	316
<b>Резюме</b> .....	320
3.6. Електрокеровані п'єзопристрої .....	321
<b>Резюме</b> .....	327
3.7. П'єзоелектричні мікроелектромеханічні системи (МЕМС) .....	327
3.7.1. Основні матеріали і конструкції МЕМС .....	329
3.7.2. Механічні пристрої з п'єзо-МЕМС .....	332
3.7.3. Біомедичні п'єзо-МЕМС .....	332
<b>Резюме</b> .....	334
3.8. П'єзокеровані пристрої надвисоких частот .....	335
3.8.1. Мікроелектромеханічна перебудова .....	335
3.8.2. Керовані НВЧ-фільтри на смужковій лінії .....	336
3.8.3. Фільтри зі стрибком імпедансу, керовані з торця .....	338
3.8.4. П'єзокерований хвильоводний фазообертач .....	340
3.8.5. Інтегральні діелектричні фазообертачі з п'єзокеруванням .....	343
<b>Резюме</b> .....	347
<b>Контрольні запитання до розділів 3.1.–3.8.</b> .....	348
<b>4. Симетрія полярних кристалів, текстур і композитів</b> .....	350
4.1. Елементи й операції симетрії .....	350
4.2. Класифікація кристалів за симетрією структури .....	359
4.3. Граничні групи симетрії .....	367
4.4. Зв'язок між симетрією і фізичними явищами .....	371
4.5. Симетрія композиційних матеріалів .....	375
<b>Резюме</b> .....	380
<b>Контрольні запитання до розділів 4.1.–4.5.</b> .....	381
<b>5. Сегнетоматеріали</b> .....	382
<b>Вступ</b> .....	382
5.1. Застосування структур сегнетоелектрик-напівпровідник в електронній техніці .....	382
5.2. Багатошарові структури сегнетоелектричних матеріалів .....	392

5.3. Застосування структур сегнетоелектрик- напівпровідник для перетворення й обробки оптичних сигналів .....	394
5.4. Властивості сегнетокерамічних матеріалів та технологічні аспекти виготовлення підкладок із сегнетокераміки .....	401
5.5. Управління доменною структурою електричним полем .....	426
<b>Контрольні запитання до розділів 5.1.–5.5. ....</b>	<b>430</b>
<b>6. П'єзоелектричні матеріали .....</b>	<b>432</b>
<b>Література .....</b>	<b>445</b>

## ПЕРЕДМОВА

### 1. П'ЄЗОЕЛЕКТРИКИ

В даному розділі розглянуто основні електрофізичні властивості, теорія та практичне застосування п'єзоелектриків. Проаналізовано сучасні уявлення про симетрію та структуру розглянутих нецентросиметричних кристалів, текстур та композитів в галузі п'єзоелектрики. Враховано теоретичні та прикладні навчальні курси, що викладаються в НТУУ «КПІ», професорами Вороновим С.О., Поплавко Ю.М., Якименко Ю.І. і др. для студентів, що спеціалізуються у напрямку електроніки.

П'єзоелектричний ефект розглядається як явище п'єзоелектрики та основні властивостей і технічного застосування п'єзоелектричних матеріалів. Інформація подана широко, послідовно на сучасному науково-технічному рівні.

П'єзоелектричний ефект було відкрито П'єром і Жаком Кюрі у 1880 р. Перше технічне застосування п'єзо ефекту було здійснено П. Ланжевенем у 1920 році – він створив ультразвуковий перетворювач для передачі і прийому інформації у воді, який став прообразом сучасних ультразвукових випромінювачів, що використовуються для навігації у підводних човнах, а також для виявлення косяків риб і в інших цілях. Трохи пізніше У. Кеді розробив п'єзоелектричні фільтри для застосування у телефонії.

Натепер галузь практичного застосування приладів і пристроїв, що використовують у своїх конструкціях п'єзо ефект, постійно розширюються. Деякі вироби, як, наприклад, годинники, фотоапарати, мобільні телефони, телевізори, комп'ютери та п'єзозапальнички стали предметами повсякденного побуту. Важко навіть перерахувати різні електронні пристрої, неможливі без використання п'єзо елементів. Це випромінювачі та антени у гідроакустиці, стабілізатори частоти у комп'ютерах, радіотехнічних пристроях і еталонах часу, електричні фільтри та лінії затримки в радіо- і телефонному зв'язку, датчики для вимірювання прискорень, рівня вібрації, акустичної емісії для неруйнівного контролю,

п'єзотрансформатори і п'єзодвигуни, медична ультразвукова томографія і медичні інструменти різного призначення, тощо.

П'єзоелектричні матеріали знаходять застосування в широкому діапазоні пристроїв (датчики, приводи, перетворювачі тощо), які виграють важливу роль в різних областях – таких, як управління виробничим процесом, моніторинг навколишнього середовища, комунікації, інформаційні системи, медичне устаткування і т.д. Область застосування п'єзоелектриків продовжує зростати і разом з ним зростає попит на п'єзоматеріали з поліпшеними характеристиками, особливо – на матеріали з урахуванням продуктивності для конкретних застосувань.

П'єзоелектричні матеріали включають в себе об'ємну кераміку, керамічні тонкі плівки, багатошарову кераміку, монокристали, полімери та керамічно-полімерні композити. В останні роки велике число різноманітних п'єзоелектричних плівкових матеріалів були розроблені і випробовуються для використання у різних мікросистемах і мікроелектронних компонентах. Знайдено, що плівкові та об'ємні п'єзоелементи вигідно застосовувати у надвисокочастотних пристроях. Нова релаксорно-сегнетоелектрична кераміка і кристали демонструють надзвичайно високу п'єзоелектричну ефективність перетворення енергії, що представляє інтерес, зокрема, для медичних пристроїв візуалізації і для інших застосувань, таких, як спеціальні приводи промислового неруйнівного контролю.

П'єзоелектрики використовуються у сучасній **енергетиці**, наприклад, як п'єзодвигуни високої потужності (до речі, вперше розроблені в НТУУ «КПІ»). Інші цікаві приклади сучасного застосування п'єзоелектриків:

- демпфери – гасники вібрацій – для вертольотів та літаків, зокрема розроблена така конструкція підшипника, в якій тертя знижується вібрацією, для створення якої не потрібно спеціальних механізмів (втулки підшипника виготовляються з п'єзоелектричного матеріалу, електрична напруга змушує п'єзоелектрики стискатися і розширяться, створюючи вібрацію, яка нищить тертя);

- для економії енергії (і, отже, палива) на реактивних літаках встановлюються п'єзоперетворювачі, в яких в електроенергію безпосередньо перетворюються коливання і вібрація фюзеляжу і крил, або механічне стискання та зняття напруження на дорогах для отримання електроструму (Ізраїль);

- розроблено світлофори, батареї яких заряджаються від шуму автомобілів на перехресті;

- проводилися експерименти перетворення енергії морських хвиль в електрику (припливні електростанції в США);

- експериментально працює п'єзоелектрична система на перонах залізничних станцій для перетворення енергії коливань, створюваних пасажирами (коливання платформи перетворюються в електрику, Японія).

П'єзоефект широко використовує сучасна *мікроелектроніка*:

- у мініатюрних п'єзовипромінювачах, що ефективні на високих частотах та мають невеликі габарити (такі, наприклад, встановлюються у дитячі іграшки та музичні листи),

- у системах надточного позиціонування, наприклад у системі позиціонування голки в скануючому тунельному мікроскопі або для позиціонерів переміщення головки жорсткого диску комп'ютера;

- для подачі чорнила в широкоформатних принтерах, що друкують на сольвентному чорнилі і чорнилі з ультрафіолетовим затвердінням;

Виник науковий напрямок – п'єзоелектроніка. Серед сучасних застосувань п'єзоелектронних приладів слід виокремити особливо актуальні напрями:

- тонкі п'єзоелектричні плівки, інтегровані з напівпровідниками;
- мікросистеми, що поєднують сенсори, процесори й актюатори;
- надвисокочастотні компоненти на основі активних діелектриків;
- наноструктурні п'єзоелектрики, на основі яких планується отримати різноманітні електронні пристрої.

Сучасні напрямки п'єзоелектроніки мають одне із завдань перетворення практично будь-якого руху в електричний струм. Наприклад, перетворення енергії руху людини в енергію живлення різних електронних приладів (спеціальні п'єзокостюми, що розроблюються для солдатів дозволять використовувати вироблений їх рухом електричний струм і тим самим позбавитися від зайвої ваги акумуляторів).

Значні переваги віддаються нанотехнології: встановлено, що в міру зменшення розмірів п'єзоелектричного перетворювача його здатність виробляти енергію зростає. Експериментально показано, що наночастинки розміром близько 20 нанометрів виробляють у два рази більше струму, ніж монолітний п'єзоелектрик. Вже запропоно-

вані десятки способів застосування нанотехнологій – від зарядки енергією мобільного телефону від голосу споживача і до пристрою, що дозволяє читання людські думки (що вкрай важливо для нейрології).

Функціональні призначення п'єзоелементів, розташованих у годинниках, п'єзозапальничках, телевізорах і мобільних телефонах різноманітні, проте в основі їх пристроїв лежить одне і те ж фізичне явище – п'єзоелектрика, тобто здатність деяких кристалів, кераміки та текстур за зміною розмірів або форми продукувати електрику. І навпаки, змінювати розміри або форму під дією електричної напруги.

## ОСНОВНІ ВИЗНАЧЕННЯ

В електричному полі в діелектриках виникають різні електромеханічні ефекти: «вільний» кристал під дією поля деформується, а в «затисненому» кристалі виникають механічні напруження. Фізична причина таких *електромеханічних ефектів* полягає у мікроскопічних зміщеннях електричних зарядів під впливом прикладеного електричного поля: *електричну* поляризацію неодмінно супроводжують *механічні* ефекти. Характер залежності електроіндукованої механічної деформації від напруженості електричного поля визначається симетрією структури діелектрика.

У діелектриках *центросиметричної* структури знак виниклої в електричному полі деформації (стискання або розтягування) не залежить від електричної полярності прикладеного поля  $E$  (ефект квадратичний, тобто індукована полем деформація  $x$  пропорційна  $E^2$ ). Цей ефект, названий *електрострикцією*, характерний для всіх діелектриків без винятку. Зазвичай, у напрямі прикладеного поля відбувається механічне розтягування, а у перпендикулярному до поля напрямі – стиснення. Отже, центросиметричний діелектрик частково перетворює електричну енергію в механічну (але не навпаки). Для більшості діелектриків *ефект електрострикції дуже малий*, але натеper знайдені такі діелектрики (сегнетоелектрики-релаксори з розмитим фазовим переходом), в яких спостерігається *гігантська електрострикція*, що використовується у технічних приладах.

У діелектриках *нецентросиметричної* структури, крім електрострикції, має місце ще один електромеханічний ефект –

**п'єзоелектричний.** Можна припустити, що причина цього ефекту полягає у власному (внутрішньому) електричному моменті діелектрика, зумовленому в нецентросиметричних структурах електричною взаємодією електронних оболонок іонів або молекул та їх спонтанною деформацією (за відсутністю зовнішнього впливу). У разі прикладеного ззовні електричного поля виникає *лінійна по полю деформація*: знак індукованої полем механічної деформації  $x$  змінюється на протилежний, якщо змінюється електрична полярність  $E$ . Крім того, п'єзоелектричний ефект, на відміну від електрострикції, є **оберненим**: у тих діелектриках, в яких він виявляється, прикладене ззовні механічне напруження, у свою чергу, спричиняє електричну поляризацію.

Отже, п'єзоелектрик здатний перетворювати механічну енергію в електричну, або, навпаки, електричну енергію – у механічну. Спочатку спостерігався перший з цих ефектів, який через це й одержав назву «прямий» п'єзоэффект.

**Прямий п'єзоелектричний ефект** полягає у тому, що під дією механічного напруження  $X$ , або викликаного механічним напруженням пружної деформації  $x$ , у нецентросиметричних діелектриках (п'єзоелектриках) виникає електрична поляризація (рис. 1.1, а, б, в).

Оскільки електрична провідність п'єзоелектрика (діелектрика) дуже мала, то й поляризація виявляється у вигляді *механічно індукованих електричних зарядів*, що виникають на поверхні деформованого п'єзоелектрика. Густина цих зарядів описується індукованою поляризованістю  $P$ , а напрям вектора поляризованості вибирається від позначки « $-$ » до позначки « $+$ », як то показано на рис. 1.1, б, в. Поляризація пропорційна електричній індукції  $D$ .

Якщо немає механічних впливів ( $X = 0$ ,  $x = 0$ ), то й не виникає вільних зарядів на поверхні п'єзоелектрика, і тому він неполяризований (рис. 1.1, а). Поляризованим п'єзоелектрик стає в результаті його «позитивної» деформації розтягування ( $x > 0$ ) або «негативної» деформації стиснення ( $x < 0$ ). Зміна знака механічного впливу, наприклад, коли стиснення (рис. 1.1, б) змінюється розтягуванням (рис. 1.1, в), зумовлює зміну знака електричної поляризованості  $P$ . У разі прямого п'єзоэффекту величина поляризованості прямо пропорційна величині деформації:



$$P = ex,$$

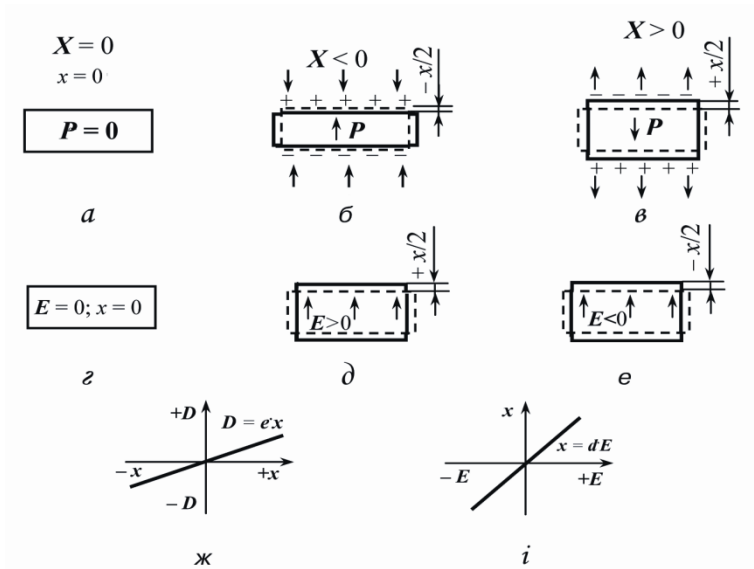


Рис. 1.1. Пояснення прямого (б, в, ж) та оберненого (г, е, і) п'єзоелектричних ефектів

як то показано на рис. 1.1, ж (коефіцієнт  $e$  – це п'єзомодуль деформації). Отже, п'єзоэффект являє собою **лінійний** (непарний) електро-механічний ефект.

**Обернений п'єзоелектричний ефект** виникає тоді, коли електричне поле деформує нецентросиметричний кристал (рис. 1.1, д, е). Знак електричноіндукованої деформації змінюється зі зміною знака електричного впливу (рис. 1.1, і). Величина деформації кристала **лінійно** змінюється зі зміною величини поля:

$$x = dE$$

де  $d$  – ще один п'єзомодуль. Ця ознака п'єзоэффекту – його лінійність – дуже важлива, оскільки вона відрізняє обернений п'єзоэффект від *електрострикції*, за якої деформація діелектрика, що зумовлена електричним полем, характеризується квадратичною (*парною*) залежністю від величини цього поля:

$$x = RE^2.$$

Отже, електрострикційна деформація не змінюється зі зміною знака *E*. **Електрострикція** відрізняється від п'єзоєфекту ще й тим, що вона не має оберненого ефекту, тобто цей ефект винятково електромеханічний, але не «механоелектричний».

У випадку прямого п'єзоєфекту електричний момент (поляризованість) виникає внаслідок зміщення зв'язаних заряджених частинок нецентросиметричного діелектрика. У центросиметричному діелектрику зміщення заряджених частинок під дією механічної сили не призводить до поляризованого стану діелектрика якраз через наявність в його структурі центра симетрії: відбувається компенсація електричних моментів, створюваних зміщенням позитивно і негативно заряджених частинок. Тому електрострикція не має оберненого ефекту. Якщо для вияву п'єзоєфекту діелектрик неодмінно має бути нецентросиметричним, то явище електрострикцію не обмежується симетрією.

Однак, як правило, ефект електрострикції настільки малий, що його можна не враховувати не тільки у технічному застосуванні, але й у наукових дослідженнях діелектриків (відносна деформація внаслідок електрострикції рідко перевищує  $10^{-7}$ ). Лише останнім часом виявлено активні діелектрики, що мають «гігантську» електрострикцію. Їх відносна деформація в них у зовнішньому електричному полі досягає  $10^{-4}$ – $10^{-3}$  (приблизно така сама, як і деформація у кращих п'єзоелектриках). Електрострикційні матеріали набувають технічного застосування, оскільки вони не мають гістерезису в характеристиці електричного керування деформацією.

Таким чином, п'єзоелектрика та електрострикція являють собою близькі за фізичною природою електромеханічні ефекти. *Механічний* вплив на діелектрики зумовлює електричну поляризацію тільки в деяких з них – у п'єзоелектриках (*прямий п'єзоєфект*). Навпаки, *електричний* вплив у будь-яких діелектриках завжди спричиняє механічну деформацію – *електрострикцію*, але, зазвичай, вона мала. У спеціальних випадках (коли структура діелектрика позбавлена центра симетрії), крім електрострикції, виникає *обернений п'єзоєфект*. Зазвичай обернений п'єзоєфект за своєю величиною набагато перевершує електрострикцію, тому її можна не враховувати. Класифікація електричних, механічних і теплових ефектів наведена у табл. 1.1.

Таблиця 1.1

**Основні ефекти у п'єзоелектриках, визначені за системою  
«вплив  $\Rightarrow$  матеріал  $\Rightarrow$  відгук»**

Вплив/Відгук	Електричний	Механічний	Тепловий
Електричне поле $E$	Поляризація $P = \epsilon_0 \chi E$ Індукція $D = \epsilon_0 \epsilon E$	Обернений п'єзоефект $x = dE$ Електрострикція $x = RE^2$	Електро-калоричний ефект $P = \xi \delta T$
Механічне напруження $X$	Прямий п'єзоефект $E = dX$	Деформація $x = sX$	Пружнотепловий ефект $X = \eta \delta T$
Зміна температури $\delta T$	Піроелектричний ефект $P = \gamma \delta T$	Термічне розширення $x = \alpha \delta T$	Теплоємність $\delta Q = C \delta T$

Отже, п'єзоефект характеризує електромеханічні властивості деяких діелектриків полярної структури (діелектриків, структура яких має полярні, «дипольні» напрями). П'єзоефект спостерігається (і його часто застосовують) також у *текстурах* – однорідних твердих середовищах з орієнтованими полярними «структурними елементами» та у п'єзоелектричних *композитах*, що складаються з різних п'єзоелектричних (і не п'єзоелектричних) матеріалів.

У фізиці твердого тіла механічні, і електричні властивості діелектриків вивчають здебільшого як незалежні. Однак електричні та механічні властивості п'єзоелектриків, завдяки їх особливій будові, взаємно обумовлені. Тому перш ніж розглядати *взаємні* (електромеханічні) властивості варто зупинитися на *механічних та електричних* властивостях твердих тіл.

**Механічні властивості** відображають внутрішні зв'язки між молекулами, атомами або іонами речовини. Це пружність, механічна міцність, жорсткість, в'язкість та ін. Більшість з цих властивостей самі по собі є важливими технічними параметрами п'єзоелектриків. Але далі будуть розглядатися, в основному, тільки *пружні* властивості, які безпосередньо стосуються п'єзоефекту.

**Електричні властивості** речовини обумовлені особливостями переміщення в них електричних зарядів. Зокрема, для вияв-

лення п'єзоефекту речовина не повинна проводити електричний струм, тобто вона має бути *діелектриком*. Найважливіші електричні властивості діелектриків у слабких полях – це електрична поляризація і діелектричні втрати, а в сильних полях – електрична провідність і пробій. Ці властивості дуже важливі як характеристики застосовуваних у техніці п'єзоелементів.

До *електромеханічних* параметрів кристалів і текстур належать *п'єзомодулі*, коефіцієнт *електромеханічного зв'язку*, а також п'єзоелектрична (механічна й електрична) *добротність*, яка вказує на втрати енергії в п'єзоелектричних перетворювачах. Із цих параметрів, відповідно до технічного застосування п'єзоефекту, для різних п'єзоматеріалів визначають «коефіцієнти якості», за якими порівнюють властивості різних п'єзоелектриків і вибирають відповідні для того чи того використання.

П'єзоелектричний ефект відіграє дуже важливу роль у сучасній електроніці, приладобудуванні й електротехніці. Класифікацію його технічних застосувань подано на рис. 1.2. Крім прямого і оберненого п'єзоефектів, а також електрострикції, у техніці широко використовують явище *п'єзорезонансу*, яке спостерігається у випадку, коли в п'єзоелементі за одним або декількома геометричними розмірами укладається повна кількість акустичних (ультразвукових) пружних хвиль, збуджених електричним полем унаслідок електромеханічного зв'язку. Поблизу резонансу ефективність п'єзоелектричного перетворення багаторазово збільшується.

П'єзоелектрики широко використовують в електроніці, акустиці, автоматичі, приладобудуванні, техніці зв'язку й побутовій техніці. Розроблено нові конструкції різноманітних п'єзоперетворювачів – від багатотонних акустичних антен для *сонарів* (гідролокаторів) до надмініатюрних завтовшки менше мікрметра п'єзоелектричних плівок для пристроїв на поверхневих акустичних хвилях і мікроелектроніки НВЧ (мікроелектромеханічні системи, МЕМС).

Останнім часом інтенсивно розробляють різноманітні мікроелектронні пристрої із застосуванням п'єзоактивних шарів і мікроелементів у зв'язку з розвитком *функціональної електроніки*, яка використовує для обробки сигналів різноманітні ефекти у твердих тілах.

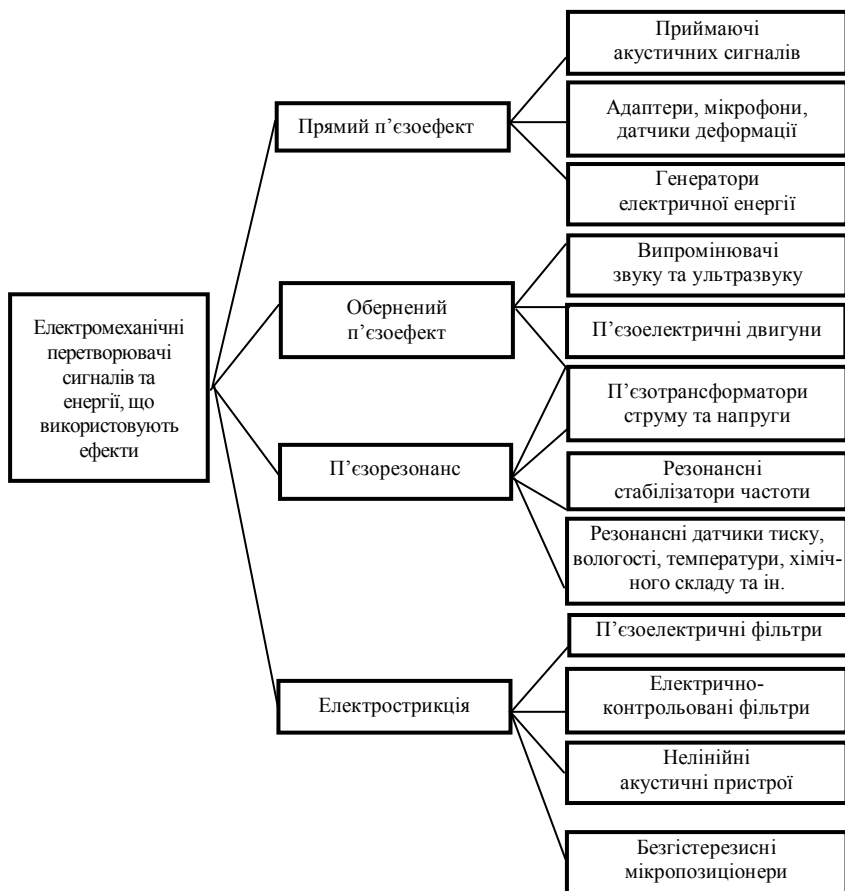


Рис. 1.2. Класифікація технічних застосувань п'єзоефекту

Безупинно удосконалюються параметри п'єзоелектричних матеріалів (монокристалів, полікристалів і композитів).

Найважливіші самостійні науково-технічні галузі, засновані на використанні п'єзоефекту:

1) **п'єзоелектроніка** (п'єзотехніка об'ємних акустичних хвиль) – розроблення п'єзоприймачів, п'єзотрансформаторів і п'єзодвигунів, телефонів, адаптерів і мікрофонів, п'єзореzonаторів і п'єзофільтрів;

2) **акустоелектроніка** (п'єзотехніка поверхневих акустичних хвиль) – розроблення мікроелектронних перетворювачів інформації – ліній затримки, фільтрів, датчиків зовнішніх впливів, підсилювачів, конвольверів і т. ін.;

3) **акустооптика** – використання взаємодії оптичних хвиль з акустичними, що дозволяє розробляти дефлектори, оптичні фільтри й інші оптичні пристрої.

4) **МЕМС** – застосування п'єзоелектрики у якості сенсорів і як виконавчих елементів у мікроелектромеханічних системах.

**П'єзоелектроніка** – широка галузь науки і техніки, яка вивчає (і використовує у відповідних приладах) електромеханічне (і обернене – механоелектричне) перетворення енергії або інформаційних сигналів за допомогою п'єзоелектричного ефекту або електрострикції.

Основними пристроями п'єзоелектроніки є:

- **П'єзоелектричні приймачі**, що використовують прямий п'єзоэффект. Широко використовуються в сучасній техніці п'єзоелектричні запальнички, детонатори (у військовій техніці), датчики тиску, перетворювачі звуку в електричні сигнали (мікрофони), енергетичні пристрої (перетворення будь-яких вібрацій і руху хвиль в електричну енергію) і т.д.

- **П'єзоелектричні випромінювачі** – електроакустичні пристрої відтворення звуку і ультразвуку, що використовують обернений п'єзоелектричний ефект. У гідротехніці – це випромінювачі звуку (сонари). П'єзовипромінювачі широко використовуються в різних електронних пристроях – будильниках, телефонних апаратах, електронних іграшках, у побутовій техніці. Часто використовуються в якості випромінювачів ультразвукових коливань в пристроях відлякування гризунів та комах, зволожувачах повітря, ультразвукових пральних машинах.

- **П'єзоелектричні резонансні пристрої**, наприклад, кварцові резонатори для високостабільних генераторів частоти і чутливих резонансних датчиків, мініатюрні п'єзотрансформатори (для зміни напруги або струму, для гальванічної розв'язки), п'єзодвигуни малої та великої потужності.

● *П'єзоелектричні актюатори* – для скануючої зондової мікроскопії, для адаптації астрономічних пристроїв, для створення мікропереміщень в енергетичних пристроях і надвисокочастотної техніки.

Детально п'єзоелектроніка розглядається у підрозділах 3.2.–3.5.

**Акустоелектроніка** досліджує (і застосовує на практиці) принципи побудови ультразвукових пристроїв з метою перетворення і обробки інформаційних сигналів. Акустоелектроніку можна вважати розділом функціональної електроніки, на стику п'єзоелектрики (фізики твердого тіла), фізики напівпровідників та інформаційних технологій.

У акустоелектронних приладах мікрохвильові сигнали перетворюються у звукові сигнали, довжина хвилі яких в тисячі разів менше за довжину електромагнітних мікрохвиль, значно полегшує їх обробку. Для виконання операцій над сигналами використовуються взаємодія акустичних коливань з електромагнітними полями, нелінійна взаємодія акустичних хвиль, а також взаємодія пружних хвиль в кристалах з електронами провідності.

Акустоелектронні пристрої можна розділити на *пасивні лінійні пристрої*, в яких проводиться лінійне перетворення сигналу (лінії затримки, фільтри та ін.), *активні лінійні пристрої* (підсилювачі і генератори сигналів) і *нелінійні пристрої*, де відбувається генерація, модуляція, перемножування та інше перетворення сигналів. Акустоелектронні пристрої дозволяють робити різні операції над сигналами:

- перетворення в часі (затримка сигналів, зміна їх тривалості);
- частотні і фазові перетворення (зсув фаз, перетворення частоти і спектру);
- зміна амплітуди (посилення, модуляція);
- складні функціональні перетворення (інтегрування, кодування і декодування, отримання функцій згортки, кореляції сигналів і т. д.).

Виконання таких операцій необхідно в інформаційних технологіях, у радіолокації, техніці далекого зв'язку, системах автоматичного керування, обчислювальних та інших електронних пристроях. Акустоелектронні методи в ряді випадків дозволяють здійснювати ці операції більш простим і раціональним способом.

У пристроях акустoeлектроніки використовуються ультразвукові хвилі високочастотного діапазону і гіперзвукові хвилі (від 10 МГц до 10 ГГц). Використовуються як об'ємні (поздовжні і зсувні), так і поверхневі хвилі. Основною перевагою поверхневих акустичних хвиль (ПАХ) є доступність хвильового фронту, що дозволяє знімати сигнал і контроль за поширенням хвилі в будь-яких точках звукопровіднику, а також управляти характеристиками пристроїв; тому більшість пристроїв виконується на ПАХ.

**Акустооптика** – це розділ функціональної електроніки, у якому вивчається взаємодія оптичних та акустичних хвиль і розробляються прилади, що використовують акустооптичну взаємодію. У той час як в *акустoeлектроніці* вивчаються системи із взаємним перетворенням *акустичних та електричних сигналів*, в акустооптичних приладах відбувається перетворення *акустичних сигналів в оптичні* (або оптичні сигнали перетворюються на акустичні).

*Акустооптичний ефект* полягає в тому, що у відповідному пристрої акустична хвиля збуджується за допомогою п'єзоелектричного перетворювача. Це дозволяє створити акустооптичні прилади, які управляються за допомогою *електричних сигналів* високої частоти. Основні акустооптичні явища: *дифракція* світла на ультразвуку; *рефракція* світла на ультразвуку та *посилення* слабких акустичних хвиль під дією потужної оптичної хвилі. Основним явищем, яке використовується в сучасних акустооптичних приладах, є акустооптична дифракція.

**МЕМС** – мікроелектромеханічні системи – широко використовують п'єзоелектрики. Ці системи, які є закономірним продовженням розвитку інтегральних схем, об'єднують в собі досягнення мікромеханіки, мікроелектроніки, оптики, електротехніки та інших науково-практичних областей. МЕМС мають переваги у порівнянні зі стандартними пристроями: вони мають велику швидкодію, надійніші, дешевші, легші і виготовляють їх за груповою технологією.

П'єзоелектрики використовуються у МЕМС, по-перше, як вхідні пристрої – мікросенсори, що перетворюють зміну швидкості, тиску, механічного напруження чи деформації у зміну електричного параметра (току чи напруги), який може бути сприйнятий з допомогою пристрою обробки інформації. По-друге, п'єзоелектрики служать вихідними пристроями багатьох МЕМС – мікроактюаторами,



які перетворюють електричну енергію в керований рух, забезпечуючи зміну тих чи інших параметрів.

Реалізація МЕМС провадиться у межах єдиної технології виготовлення та розміщення їх на одному кристалі мікродатчика, мікроелектронної системи керування та мікроактюатора. Таким структурам притаманна найвища швидкодія та надійність. Прикладом п'єзо-МЕМС є система викидання подушок безпеки в автомобілі.

Прогрес у перерахованих галузях техніки залежить від вдосконалення теорії п'єзоефекту, від більш ефективніших п'єзоелектричних матеріалів, а також від розроблення нових методів технології та методів дослідження властивостей п'єзоелектриків.

Даний учбовий посібник складається з чотирьох підрозділів. У першому підрозділі розглядається **феноменологія п'єзоефекту** – електричні, механічні та зв'язуючи їх електромеханічні властивості п'єзоелектриків. Другій підрозділ присвячено **теорії п'єзоефекту**. Розглядаються як модельні, так і термодинамічні описи п'єзоелектрики та пов'язаної нею піроелектрики. Третій підрозділ присвячений основним технічним напрямам **застосування п'єзоелектриків**. Дуже важлива для розуміння п'єзоелектрики **симетрія кристалів**, текстур і композитів розглянута в останньому, четвертому підрозділу.

## 1.1. Електричні властивості п'єзоелектриків

Більшість п'єзоелектриків – це діелектрики. Електричні заряди в структурі діелектриків зв'язані дуже сильно, а концентрація вільних носіїв заряду, що спричиняють електропровідність, у діелектриках зазвичай вкрай мала. У зв'язку з цим далі вважається (за деякими винятками), що у постійному електричному полі п'єзоелектрики не мають електричної провідності:  $\sigma = 0$ . Найважливішою властивістю діелектриків є електрична поляризація, яка індукується прикладеним ззовні електричним полем. У п'єзоелектриках поляризацію може викликати механічний вплив, а в піроелектриках і сегнетоелектриках поляризація не тільки індукується зовнішнім полем або механічним впливом, але й може існувати спонтанно (самовільно), що зумовлено існуванням в них внутрішньо-кристалічного електричного поля.

### 1.1.1. Характеристики електроіндукованої поляризації

У разі електроіндукованої поляризації (яка відбувається під дією зовнішнього електричного поля) електричні заряди частинок, з яких складається діелектрик, зміщуються з рівноважного положення, внаслідок чого в діелектрику індукується **електричний момент**:

$$M = \sum_{i=1}^N q_i x_i,$$

де  $N$  – кількість заряджених частинок діелектрика;  $q_i$  – електричний заряд  $i$ -ї частинки;  $x_i$  – зміщення цього заряду від рівноважного положення під дією електричного поля  $E$ .

Одиницею вимірювання величини електричного моменту є кулон-метр:  $[M] = [\text{Кл} \cdot \text{м}]$ .

Об'ємна густина електричного моменту називається **поляризованістю**:  $P = M/V$ , де  $V$  – об'єм поляризованого діелектрика. Одиниця вимірювання поляризованості:  $[P] = [\text{Кл}/\text{м}^2]$ , що відповідає й іншому визначенню  $P$  як *густини поверхневого зв'язаного заряду* на металевих електродах поляризованого діелектрика.

Поляризованість (яку часто, але не цілком точно, називають **поляризацією**) кількісно характеризує міру електричного моменту в діелектрику і залежить як від значення електричного поля, так і від структурних особливостей (хімічного складу) цього діелектрика. Очевидно, що поляризованість тим більша, чим вища **напруженість електричного поля**, що визначається виразом  $E = U/l$ , де  $U$  – електрична напруга прикладена до діелектрика;  $l$  – товщина діелектрика. Одиниця напруженості електричного поля, відповідно,  $[E] = [\text{В}/\text{м}]$ .

У загальному випадку залежність  $P(E)$  може бути складною, але для більшості діелектриків, якщо електричне поле невелике, зв'язок  $P$  та  $E$  можна вважати

$$P = \varepsilon_0 \chi E, \quad (1.1)$$

де  $\chi$  – **діелектрична сприйнятливість** (безрозмірний параметр). Для вакууму  $\chi = 0$ , для більшості діелектриків  $\chi = 0,5 \dots 10$ , але діелектрична сприйнятливість параелектриків і сегнетоелектриків може бути дуже великою:  $\chi = 10^2 \dots 10^5$ .

Параметр  $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}$  Ф/м називається *електричною сталою*, яка в системі СІ узгоджує розмірності  $P$  та  $E$  ( $\Phi$  – фарада – одиниця електричної ємності,  $[\Phi] = [\text{Кл/В}]$ ).

Крім вектора поляризованості, для опису електричної поляризації вводиться ще один параметр – вектор *електричної індукції*  $D$ :

$$D = \epsilon_0 E + P. \quad (1.2)$$

Індукція визначається в тих же одиницях, що й поляризованість:  $[D] = [\text{Кл/м}^2]$  і також характеризується поверхневою густиною електричного заряду на металевому електроді. Якщо діелектрик з металевими електродами вважати електричним конденсатором, то електрична індукція характеризує *повний заряд* на обкладках цього конденсатора:  $D = \rho_n$ , у той час, як поляризованість  $P$  характеризує тільки ту частину повного заряду, що *зв'язана зарядами протилежного знака*, які прилягають до поверхні поляризованого діелектрика:  $P = \rho_n (1 - \epsilon^{-1})$ , де  $\rho_n$  – густина поверхневого електричного заряду на електродах (рис. 1.3).

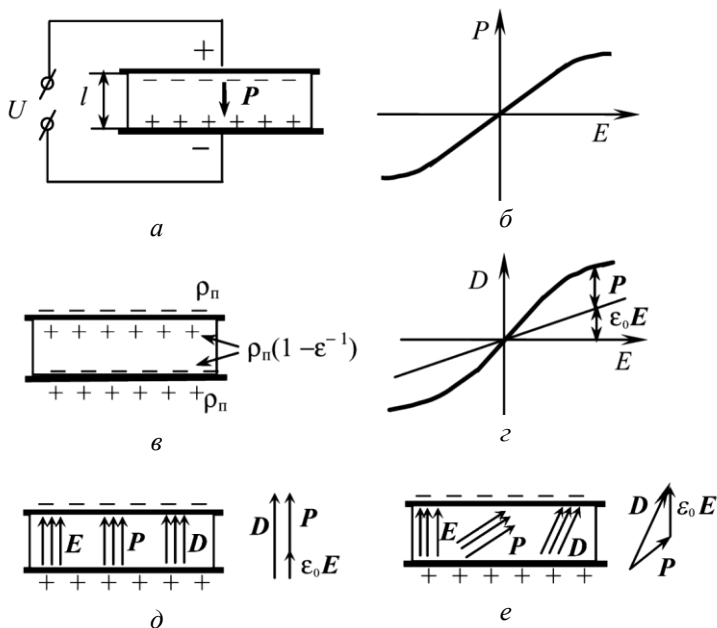


Рис 1.3. Макроскопічний опис електричної поляризації

**Діелектрична проникність**  $\epsilon$  вводитья як коефіцієнт пропорційності електричної індукції та напруженості поля:

$$D = \epsilon \epsilon_0 E. \quad (1.3)$$

Безрозмірний параметр  $\epsilon$  – *відносна діелектрична проникність*, що зв'язана з *діелектричною сприйнятливістю*  $\chi$  простим співвідношенням:

$$\epsilon = 1 + \chi.$$

### 1.1.2. Діелектрична не лінійність

У сильних електричних полях прості лінійні співвідношення (1.1)–(1.3) порушуються, оскільки істотною стає діелектрична *нелінійність*:  $\epsilon = \epsilon(E)$  оскільки  $\chi = \chi(E)$ . Не лінійність більшості діелектриків мала і може враховуватися тільки в умовах впливу на діелектрик вкрай великих електричних полів:  $10^8$ – $10^{10}$  В/м (у той час, як електрична міцність  $E_{\text{пр}}$  твердих діелектриків менша:  $E_{\text{пр}} = 10^7$ – $10^9$  В/м). Таким чином, у більшості діелектриків електричний пробій настає раніше, ніж у них могла б помітно проявитися нелінійність. Однак у деяких матеріалах – *сегнетоелектриках* та *параелектриках* – нелінійність може виявитися значною вже в полях  $10^5$  В/м, тобто в електричних полях, значно менших, ніж напруженість електричного пробію.

Діелектрична нелінійність є фізичною основою для ряду сучасних та перспективних застосувань *параелектричних матеріалів* у мікрохвильовій електроніці.

Для опису діелектричної нелінійності функціональну залежність  $\epsilon(E)$  або  $\chi(E)$  доцільно подати у вигляді швидкозбіжного степеневого ряду:

$$\epsilon(E) = \epsilon + \epsilon_1 E + \epsilon_2 E^2 + \epsilon_3 E^3 + \epsilon_4 E^4 + \dots \quad (1.4)$$

Для діелектриків *центросиметричної структури*, до яких, зокрема, належить і електрострикційна кераміка, коефіцієнти при непарних степенях  $E$  стають нульовими, оскільки залежність  $\epsilon(E)$  парна. Зважаючи на швидку збіжність ряду (1.4), можна співвіднести параметр  $\epsilon_2$  з диференціальним параметром діелектричної нелінійності  $N_\epsilon$ :

$$\begin{aligned}\varepsilon(E) &= \varepsilon + \varepsilon_1 E + \varepsilon_2 E^2; \quad N_\varepsilon = \frac{1}{\varepsilon} \frac{\partial \varepsilon(E)}{\partial E}; \\ \varepsilon_2 &= \frac{1}{2E} \frac{\partial \varepsilon(E)}{\partial E} = \frac{\varepsilon N_\varepsilon}{2E}.\end{aligned}\tag{1.5}$$

Що стосується *нецентросиметричних діелектриків*, до яких належить більшість активних діелектриків, то потрібно враховувати як парні, так і непарні степені у рівнянні (1.5). Зважаючи на швидку збіжність ряду, досить враховувати тільки коефіцієнт  $\varepsilon_1$ , за допомогою якого можна виразити параметр нелінійності:

$$\varepsilon(E) = \varepsilon + \varepsilon_1 E; \quad \varepsilon_1 = \frac{\partial \varepsilon(E)}{\partial E} = \varepsilon N_\varepsilon.$$

Залежність діелектричної проникності від напруженості електричного поля відображає мікроскопічні процеси поляризації, за яких від внутрішньокристалічного поля  $F$  (зв'язаного з полем  $E$ ) нелінійно залежить *діелектрична поляризованість*  $a$ .

### 1.1.3. Діелектрична анізотропія

Напруженість електричного поля  $E$ , поляризованість  $P$  та електрична індукція  $D$  – векторні величини. Вектори  $\mathbf{D}$ ,  $\mathbf{E}$  і  $\mathbf{P}$  у звичайних *ізотропних* діелектриках – колінеарні. Зв'язок цих векторів в електричному конденсаторі з металевими обкладками, який містить ізотропний діелектрик, показано на рис. 1.1, *e*.

Напрями векторів  $\mathbf{D}$ ,  $\mathbf{E}$  і  $\mathbf{P}$  в *анізотропному* діелектрику різні – відповідно до векторного співвідношення (1.2):  $\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}$ . Якщо діелектрик ізотропний, то ця векторна сума відповідає сумі довжин векторів, оскільки напрями всіх трьох векторів збігаються. Навпаки, в анізотропному діелектрику електричне поле, збуджене зарядами на обкладках конденсатора і напрямлене перпендикулярно до цих обкладок (рис. 1.3, *e*), індукує поляризацію, напрямлену відповідно до особливостей пружних зв'язків електричних зарядів анізотропного діелектрика, тому **вектор  $\mathbf{P}$  не є паралельним вектору  $\mathbf{E}$** .

Сумарний вектор електричної індукції  $\mathbf{D}$  також відрізняється за напрямом від вектора  $\mathbf{E}$ , унаслідок чого діелектрична проникність, що характеризує зв'язок  $\mathbf{D}$  і  $\mathbf{E}$  ( $\mathbf{D} = \varepsilon \varepsilon_0 \mathbf{E}$ ), виявляється особливим параметром, що відрізняється у різних напрямках.

Відповідно полярні вектори  $\mathbf{D}$ ,  $\mathbf{E}$  і  $\mathbf{P}$  можна подавати і без позначення вектора, але з нижнім індексом  $m$ ,  $n = 1, 2, 3$ . Перетворюючи один вектор в інший, наприклад, описуючи електричну поляризацію

$$D_m = \epsilon_0 \epsilon_{mn} E_n. \quad (1.6)$$

Відповідно маємо:  $P_m = \epsilon_0 \chi_{mn} E_n$ . Таким чином, для анізотропних середовищ потрібно використовувати компоненти тензорів  $\epsilon_{mn}$  і  $\chi_{mn}$  із **двома індексами**. Один з цих індексів походить від вектора впливу (у цьому випадку  $E_n$ ), а другий – від вектора відгуку (наприклад,  $P_m$ ), напрям якого не завжди відповідає напрямку впливу (рис. 1.3, е).

Отже, для дослідження частотної залежності діелектричної проникності методом діелектричної спектроскопії анізотропних кристалів необхідно використовувати **тензори** – фізичні або математичні величини, що змінюються за іншими законами, ніж скалярні величини.

Як відомо, векторна алгебра відрізняється від звичайної алгебри введенням понять *градієнта* (наприклад,  $\mathbf{E} = \text{grad } \phi$ , де  $\phi$  – електричний потенціал), *дивергенції* (одне з рівнянь Максвелла  $\text{div } \mathbf{E} = \rho/\epsilon_0$ ) та *ротора* (друге рівняння Максвелла  $\text{rot } \mathbf{E} = -\partial \mathbf{B}/\partial t$ ). При цьому вектори – це **тензори першого рангу** (їх записують з одним нижнім індексом:  $E_n$ ,  $D_m$ ,  $P_m$ ).

Скалярні величини за цією класифікацією – **тензори нульового рангу** (їх записують без нижніх координатних індексів), що змінюються за законами звичайної алгебри (наприклад,  $\Delta Q = C_V \Delta T$ , тобто приріст кількості теплоти дорівнює добутку теплоємності на приріст температури).

Діелектрична проникність  $\epsilon_{mn}$  і сприйнятливість  $\chi_{mn}$  (так само, як і провідність  $\sigma_{mn}$ , магнітна проникність  $\mu_{mn}$  та деякі інші параметри анізотропних кристалів) є **тензорами другого рангу**.

Індекси, що повторюються у формулі (1.6), означають підсумовування: наприклад,  $D_m = \epsilon_0 \epsilon_{mn} E_n$  означає

$$D_m = \epsilon_0 \sum_{n=1}^3 \epsilon_{mn} E_n, \quad (m, n = 1, 2, 3).$$

Рівняння (1.6), таким чином, є скороченим записом трьох рівнянь:

$$D_1 = \epsilon_0(\epsilon_{11}E_1 + \epsilon_{12}E_2 + \epsilon_{13}E_3);$$

$$D_2 = \epsilon_0(\epsilon_{21}E_1 + \epsilon_{22}E_2 + \epsilon_{23}E_3);$$

$$D_3 = \epsilon_0(\epsilon_{31}E_1 + \epsilon_{32}E_2 + \epsilon_{33}E_3);$$

Параметри  $\epsilon_{mn}$  поєднують різні компоненти векторів  $D_m$  та  $E_n$ , наприклад,  $\epsilon_{13}$  є матеріальною сталою, що зв'язує компоненту електричної індукції  $D_1$ , індуквану в анізотропному кристалі, та компоненту електричного поля  $E_3$ . В ізотропному діелектрику, очевидно,  $\epsilon_{13} = 0$  і  $\epsilon_{12} = 0$ , а відмінні від нуля тільки  $\epsilon_{11}$ ,  $\epsilon_{22}$  і  $\epsilon_{33}$ , які всі однакові і тому їх можна записати як скалярну величину:  $\epsilon_{mn} = \epsilon$ .

Компоненти тензора діелектричної проникності  $\epsilon_{mn}$  доцільно подати у вигляді матриці

$$\epsilon_{mn} = \begin{bmatrix} \epsilon_{11} & \epsilon_{12} & \epsilon_{13} \\ \epsilon_{21} & \epsilon_{22} & \epsilon_{23} \\ \epsilon_{31} & \epsilon_{32} & \epsilon_{33} \end{bmatrix}. \quad (1.7)$$

Для ізотропного діелектрика (скла, янтарю, пластмаси, неполяризованої кераміки і т. ін.) матриця (1.7) має *тільки головну діагональ*  $\epsilon_{mn} = \epsilon$ . Щодо сегнетокераміки, то треба зазначити, що після тривалого прикладання до неї сильного електричного поля вона *поляризується* – електричним полем в ній орієнтуються домени так, що з'являється *виділений напрям* – полярна вісь. Для такої поляризованої сегнетокераміки – тобто текстури, у якій виокремлено тільки одну вісь  $z$  (уздовж напрямку  $z = 3$ ), граничні властивості спостерігаються або вздовж цієї осі ( $\epsilon_{33}$ ), або перпендикулярно до неї ( $\epsilon_{33} = \epsilon_{11}$ ).

Тоді матриця поляризованої кераміки  $\epsilon_{\text{пол. кер.}}$  має вигляд:

$$\epsilon_{\text{пол. кер.}} = \begin{bmatrix} \epsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{33} \end{bmatrix}.$$

У випадку низькосиметричних кристалів (з малою кількістю елементів симетрії) за довільної орієнтації вектора електричного впливу (не вздовж головних осей кристала) тензор діелектричної проникності може мати 6 (максимальна кількість) різних компонент.

Із матриці (1.7) формально випливає, що таких компонент має бути 9, але тензор  $\epsilon_{mn}$  – *симетричний тензор* (так само, як і тензор *провідності*  $\sigma_{mn}$ ), тобто  $\epsilon_{mn} = \epsilon_{nm}$  (або  $\sigma_{mn} = \sigma_{nm}$ ). Матриця (1.7) симетрична відносно головної діагоналі. Таким матрицям завжди можна надати *діагонального вигляду*, коли всі компоненти тензора  $\epsilon_{mn}$ , крім діагональних компонент, стають нульовими.

З аналітичної геометрії відомо, що головні (діагональні) значення матриці можна зобразити осями еліпсоїда. У цьому разі це *еліпсоїд діелектричної проникності*:

$$\frac{x^2}{\epsilon_{11}} + \frac{y^2}{\epsilon_{22}} + \frac{z^2}{\epsilon_{33}} = 1.$$

Таким чином, в анізотропних діелектриках – *н’єзоелектриках* – діелектрична проникність не є якимось числом (або парою-трійкою чисел), але є складною фізичною величиною, яка у просторі може бути зображена певною фігурою – діелектричним еліпсоїдом (рис. 1.4).

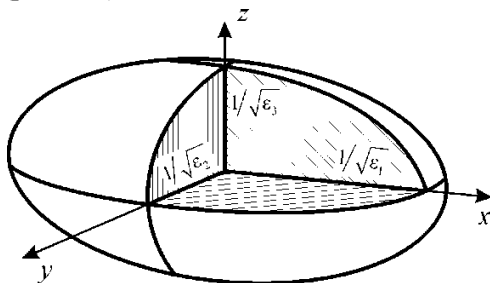


Рис. 1.4. Зображення анізотропної діелектричної проникності у вигляді еліпсоїда

В ізотропних діелектриках  $\epsilon_{11} = \epsilon_{22} = \epsilon_{33}$  і діелектричний еліпсоїд перетворюється у *сферу*. Для тетрагональних, гексагональних і тригональних кристалів, а також для поляризованої сегнетокераміки (тобто текстури)  $\epsilon_{11} = \epsilon_{22}$ , але вони відрізняються від  $\epsilon_{33}$ , тому діелектричний еліпсоїд стає *еліпсоїдом обертання*. Для такого типу активних діелектриків є два *головні значення* діелектричної проникності:  $\epsilon_{11}$  і  $\epsilon_{33}$ , що експериментально визначаються уздовж головної осі кристала і перпендикулярно до неї. Наприклад, до анізотропних



кристалічних діелектриків належить п'єзоелектрик кварц, у якого  $\epsilon_{11} = 4,5$  і  $\epsilon_{33} = 4,7$ , сегнетоелектрик титанат барію з параметрами  $\epsilon_{11} = 4000$  і  $\epsilon_{33} = 200$  (при  $T = 300$  К) і дигідрофосфат калію (KDP), у якому за температури 300 К  $\epsilon_{11} = 42$  і  $\epsilon_{33} = 22$ .

Кристали низької симетрії (триклинні, моноклінні й ромбічні) характеризуються діелектричним *еліпсоїдом загального виду* і **трьома** головними значеннями  $\epsilon_{mn}$  (наприклад, для сегнетоелектрика сегнетової солі  $\epsilon_{11} = 200$ ,  $\epsilon_{22} = 8,5$  і  $\epsilon_{33} = 7,5$ ). Діелектрична проникність кубічних (високосиметричних) кристалів ізотропна, наприклад для NaCl  $\epsilon = 5,6$ .

#### ***1.1.4. Механізми електроіндукованої поляризації***

Крім інженерної оцінки параметрів тих чи інших діелектриків, основне наукове призначення методу діелектричної спектроскопії – це вивчення механізмів електричної поляризації.

Мікроскопічні уявлення про механізми поляризації діелектриків можна звести до кількох порівняно простих моделей виникнення й зміни в електричному полі електричного моменту. Оскільки квантово-механічні розрахунки взаємодії електронних оболонок і ядер атомів складні навіть для окремих простих молекул, то для розгляду поляризації в тілах, що складаються з безлічі атомів, іонів і молекул, доцільно застосувати значно простіші моделі поляризації, побудовані на засадах класичної фізики.

В електричному полі, прикладеному до діелектрика, зв'язані електричні заряди зміщуються один відносно одного, унаслідок чого діелектрик стає поляризованим. Зовнішнє електричне поле індукує у частинках діелектрика елементарні електричні моменти  $p = qx$  (де  $q$  – значення електричних зарядів, що зміщуються,  $x$  – взаємне зміщення зарядів протилежного знака).

В утворенні такого *індукованого полем* електричного моменту можуть брати участь:

- електрони, що зміщуються з рівноважних станів в атомах відносно позитивно заряджених ядер;
- іони, що відхиляються від рівноважного стану в кристалічній ґратці;

– диполі – полярні молекули або радикали, що змінюють під дією поля свою орієнтацію.

У п'єзоелектриках (кристалах, сегнетокераміці, п'єзокомпозитах) у створенні електричного моменту можуть брати участь також *макродиполі* – полярні або електрично заряджені області або шари в *неоднорідній структурі*.

Електрони, іони та диполі сприяють утворенню електричного моменту (поляризованого стану) за допомогою *різних механізмів*. Якщо ці частинки зв'язані в структурі порівняно жорстко і пружно, то зовнішнє електричне поле або інші впливи (у п'єзоелектриках – механічні, а у піроелектрика – теплові) можуть призвести тільки до *дуже малих* (навіть порівняно з атомними розмірами) відхилень цих частинок від рівноважних неполяризованих станів. Проте, оскільки в процесі цієї поляризації беруть участь *усі частинки* діелектриків, то навіть ці невеликі відносні зміщення зарядів спричиняють істотний інтегральний ефект – *поляризованість*. Такий механізм поляризації називають пружним або *поляризацією зміщення*.

**Поляризація пружного зміщення.** Основні фізичні механізми пружної поляризації схематично показано на рис. 1.5, *а, б*. У неполяризованому стані ( $E = 0$ ) електронні оболонки атомів симетричні відносно ядер (рис. 1.5, *а*, лівий фрагмент), тому ефективний центр негативного заряду збігається з позитивно зарядженим ядром. Відповідно електричний момент  $p = qx$ , оскільки взаємного зміщення зарядів  $q+$  і  $q-$  не сталося, тобто  $x = 0$ .

Якщо прикласти електричне поле (рис. 1.5, *б*), то в кожному атомі, молекулі та іоні *електронні орбіталі* спотворюються і зміщуються відносно ядер, унаслідок чого центр негативного заряду зміщується відносно позитивно зарядженого ядра, внаслідок чого виникає елементарна поляризованість  $p = qx > 0$ . У цьому полягає механізм *електронної пружної поляризації*.

Якщо на іонний кристал не діє зовні електричне поле (рис. 1.5, *а*, центр), катіони й аніони перебувають у вузлах кристалічної ґратки. Ця система зарядів електрично нейтральна і не створює електричних моментів (поляризації). Але в зовнішньому електричному полі (рис. 1.5, *б*) катіони й аніони зміщуються під дією кулонівських сил, утворюючи полярну ґратку з елементарними електрич-

чними моментами  $q^+ - q^-$ . Так виникає в кристалах іонна пружна поляризація, яка для активних діелектриків має велике значення.

Енергетичні характеристики процесу пружної поляризації показано на рис. 1.4, а. Пружну енергію зв'язаної частинки (іона в кристалі, електрона в атомі, диполя у кристалічній ґратці) визначають за ви-

разом  $U = \frac{cx^2}{2}$ , де  $c$  – коефіцієнт пружного зв'язку;  $x$  – пружне змі-

щення з рівноважного положення. Без зовнішніх впливів  $x = 0$  і частинка локалізується на дні параболічної потенціальної ями.

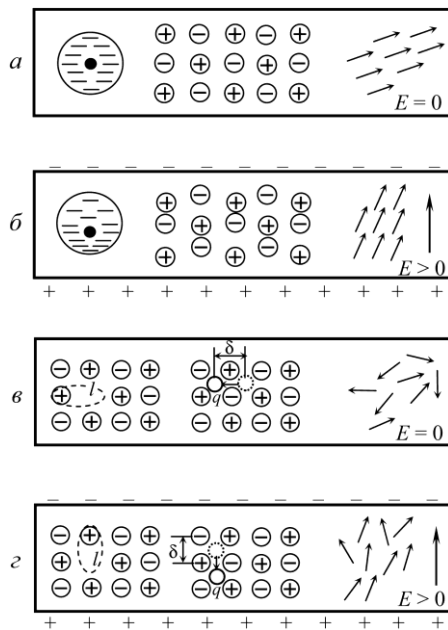


Рис. 1.5. Мікроскопічні механізми поляризації:

а, б – три механізми пружної поляризації – фрагменти діелектрика без прикладання електричного поля  $E$  та в разі його ввімкнення;  
в, г – три механізми теплової поляризації – фрагменти діелектрика без електричного поля  $E$  та в разі його ввімкнення

Якщо прикласти електричне поле, то до пружної енергії заряджених частинок додається енергія, нагромаджена ними в полі:

$U = \frac{cx^2}{2} = -qx E$ , внаслідок чого мінімум енергії зміститься в положення  $x > 0$  (рис. 1.6, а), у якому частинки вже мають елементарний електричний момент  $p = qx$  і роблять внесок у поляризацію. Усунення поля зумовлює швидке встановлення попереднього рівноважного положення, якщо  $x = 0$ , і пружна поляризація зникає.

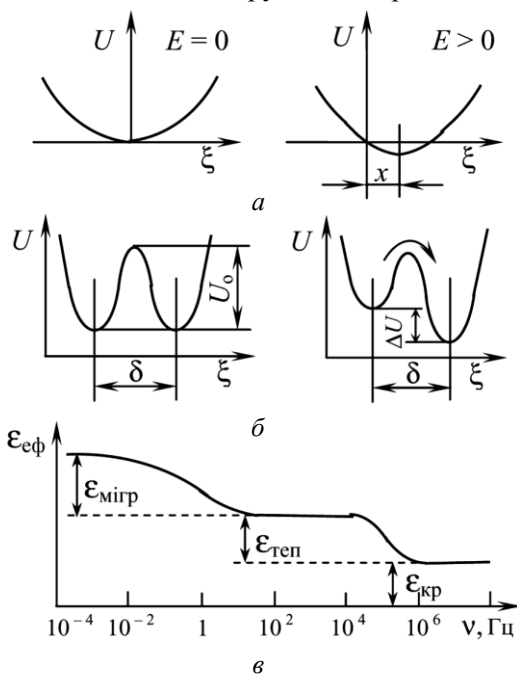


Рис. 1.6. До пояснення різних механізмів поляризації:  
а – зміна енергії у разі пружного (деформаційного) механізму;  
б – зміна енергії у разі теплового (релаксаційного) механізму;  
в – частотна зміна діелектричного внеску міграційної, теплової та фундаментальної поляризації

На правому фрагменті (див. рис. 1.5, а, б) зображено третій механізм пружної поляризації – **пружний поворот диполів**. Він можливий лише у разі «внутрішньої полярності» (яка існує і без зовнішнього поля в багатьох активних діелектриках). Диполі в такій «полярній» кристалічній ґратці зв'язані і зорієнтовані під дією вну-

трішньо кристалічного поля  $F$ , яке вони самі й створюють (рис. 1.5, а). Зовнішнє електричне поле змінює орієнтацію кожного з диполів і всієї полярної структури в цілому, в результаті чого змінюється й електричний момент діелектрика, тобто відбувається його індукована поляризація (рис. 1.5, б). Таким є механізм **дипольної пружної поляризації**.

Якщо вимкнути прикладене зовні поле, то всі розглянуті механізми сприятимуть поверненню системи в рівноважний *неполяризований* стан (див. рис. 1.5, а). Електрони займуть електричносиметричне положення відносно ядер унаслідок кулонівських сил притягання до ядра; катіони й аніони повернуться в стабільне (рівноважне) положення у вузлах кристалічної ґратки під дією сил відштовхування електронних оболонок іонів. Узгоджена дипольна поляризація зазвичай також повертається у вихідне положення, де механічні напруження для цієї системи зорієнтованих диполів мінімальні. (Але іноді – у *сегнетоелектриках* – ділянка, що називається доменом, може залишатися повернутою).

#### **Теплова та міграційна поляризація.**

Крім пружної поляризації, електрони, іони й диполі (макродиполі) можуть брати участь також у механізмах *теплової* та *міграційної* поляризації.

У разі слабого зв'язку деяких електронів, іонів і диполів на процеси поляризації істотно впливає тепловий (хаотичний) рух частинок у структурі діелектрика (рис. 1.5, в). На цьому рисунку виокремлено *домішкові* частинки, а не основні структурні елементи діелектрика, які *слабозв'язані* в його кристалічній ґратці, але все-таки *локалізовані* в околі структурних дефектів діелектрика.

Залишаючись локалізованими у мікрооб'ємі, ці частинки під дією теплового руху можуть робити *теплові стрибки*, переміщуючись на відстань атомних розмірів. Тому їх *теплові* стрибки в  $10^4$ – $10^6$  разів перевищують пружні зміщення структурних одиниць кристала за пружної поляризації.

**Електронна тепла поляризація** зумовлена слабо зв'язаними електронами, наприклад, електронами, що компенсують структурні дефекти. Це такі дефекти, як наприклад аніонні вакансії, коли немає негативних іонів (див. рис. 1.5, в, лівий фрагмент). Компенсація відбувається тому, що кристалічна ґратка завжди електронейтральна – кількість негативних зарядів у ній дорівнює кількості

позитивних. Електрон, що компенсує вакансію, локалізується на одному з катіонів (позитивних іонів), які оточують вакансію. Однак орбіталь цього електрона у цьому разі сильно деформована – вона витягується в напрямі аніонної вакансії для компенсації відсутнього заряду (див. рис. 1.5, *в*), що спричиняє самовільне утворення в ґратці кристала локального електричного моменту  $p_0 = ql_0$ , де  $l_0$  приблизно відповідає параметру ґратки ( $\sim 0,5$  нм). Величина цього моменту не визначається зовнішнім електричним полем, причому такий «власний» дипольний момент  $p_0$  у тисячі і мільйони разів перевищує моменти, індуковані зовнішнім полем пружної поляризації ( $p = qx$ , де  $x$  – індуковане пружне зміщення – має значення приблизно  $10^{-6}$  нм).

Навіть без впливу зовнішнього поля час від часу під дією теплового хаотичного руху локалізований поблизу вакансії електрон *перескакує* з одного сусіднього з вакансією катіона на інший, долаючи деякий потенціальний (енергетичний) бар'єр  $U_0$  (рис. 1.6, *б*). При цьому напрям дипольного моменту  $p_0$  змінюється. Незважаючи на те, що таких дефектних місць у реальному діелектрику досить багато (їх концентрація становить  $10^{24} - 10^{26} \text{ м}^{-3}$  за концентрації основних структурних одиниць кристала близько  $10^{28} \text{ м}^{-3}$ ), макроскопічна поляризація в кристалі або текстурі не виникає, оскільки «власні» диполі в будь-який момент орієнтовані хаотично. Прикладене ззовні електричне поле *знижує* потенціальний бар'єр у сприятливому для поляризації напрямі (рис. 1.6, *б*), що й приводить до надлишкової орієнтації диполів «*електрон–катіон*» відповідно до прикладеного поля (див. рис. 1.5, *з*). Таким є загалом механізм **електронної теплової поляризації**. Тепловою таку поляризацію називають тому, що стрибки між катіонами електрон здійснює під дією теплової енергії кристала. При цьому електричне поле, залишаючись енергетично слабким впливом  $\Delta U < kT$  (див. рис. 1.5, *б*), зумовлює тільки деякий перерозподіл орієнтаційних положень власних локальних електричних моментів  $p_0$ .

Механізм **іонної теплової поляризації** (див. рис. 1.5, *в, з*, середній фрагмент) багато в чому аналогічний електронному механізму. Вважається, що в кристалічній ґратці наявні (вбудовані) домішкові іони, наприклад позитивні, які мають малий іонний радіус. Вони розміщені в *міжвузловинах ґратки*, а зарядова компенсація їх

відбувається внаслідок *підвищення заряду* одного із сусідніх аніонів. В околі цього аніона іон домішки робить теплові стрибки через потенціальний бар'єр (рис. 1.6, б). Стрибки ці утруднюються через зміну локалізації, унаслідок чого домішковому іону доводиться долати сили відштовхування електронних оболонок сусідніх іонів. Дипольний момент  $p_0$  створюється між домішковим іоном і нерухомим аніоном (більшого радіуса), який компенсує його заряд.

Домішковий катіон, роблячи теплові стрибки в околі локалізації, змінює напрям свого електричного моменту  $p_0$ . Але за відсутності зовнішнього поля безліч таких полярних дефектів переорієнтовуються хаотично і не продукують інтегрального полярного моменту (поляризації). Однак прикладене електричне поле  $E$  (див. рис. 1.5, з) спричиняє *асиметрію в напрямках перескоків*, унаслідок чого й виникає макроскопічна поляризація (у цьому випадку – *теплова іонна*):  $p(E)$ . Після вимикання електричного поля тепловий хаотичний рух дезорієнтує дипольні моменти і тепла *поляризація* поступово зникає.

Енергетичний бар'єр  $U_0$ , який має здолати домішковий катіон (рис. 1.6, б), набагато перевищує енергію теплового руху частинок у діелектрику:  $U_0 \gg kT$ . Однак імовірність теплових перескоків електронів або іонів (так само, як і ймовірність теплової переорієнтації диполів) збільшується з підвищенням температури. Відстань теплових стрибків  $\delta$  зумовлена особливостями структури кристала та дефектів, але *не залежить від величини зовнішнього поля  $E$*  (на відміну від пружної поляризації, коли поляризаційне зміщення визначається електричним полем:  $x \sim E$ ). У разі теплової поляризації зовнішнє електричне поле тільки змінює ймовірність перекидання частинки через бар'єр: одна з потенціальних ям порівняно з іншою стає глибшою на величину  $\delta U < U_0$ . Величина ця залежить від прикладеного поля:  $\delta U = q\delta E$  – внесок електричної енергії на відстань теплового перескоку.

*Дипольна тепла поляризація* в кристалах і текстурах наближено характеризується моделлю, показаною на рис. 1.5, в, з (праворуч). Без зовнішнього поля вже існуючі («жорсткі») диполі розподіляються хаотично. Прикладене зовні електричне поле приводить до *переважної орієнтації* в системі диполів, тобто до об'ємного електричного моменту (поляризованості). У реальній си-

туації можливість теплової дипольної поляризації в активних діелектриках обмежена визначеною кількістю *сталих орієнтацій* диполів (відповідно до симетрії кристала або текстури). Без прикладання зовнішнього поля диполі орієнтуються рівномірно у всіх дозволених напрямках, а в разі прикладання – підвищується імовірність орієнтації диполів у сприятливому напрямі.

Теплові механізми поляризації, очевидно, повільніші порівняно з пружною поляризацією (див. табл. 1.2). Справді, система **пружно** зв'язаних зарядів (після вимикання електричного поля) повертається у свій рівноважний (неполяризований) стан за дуже малий час:  $10^{-12}$ – $10^{-16}$  с. Навпаки, у випадку **тепловій** поляризації відбувається *термоелектродифузія* «напіввільних» електронів або іонів через потенціальні бар'єри. Очевидно, що такий термоактивований процес перебігає порівняно повільно: за час  $10^{-2}$ – $10^{-9}$  с. Важливо зазначити, що час теплової релаксації сильно залежить від температури, яка характеризує інтенсивність теплового руху.

Порівняння *концентрацій* «структурних одиниць» (електронів, іонів, атомів, диполів) для різних механізмів поляризації та їх *середнє зміщення* через утворення електричного моменту, а також *діелектричні внески* цих механізмів і *характерні частоти* (обернені часу релаксації), за яких той або той механізм поляризації вже не встигає установлюватися внаслідок його інерційності, наведено в табл. 1.2.



Таблиця 1.2

## Порівняння параметрів різних механізмів поляризації

Поляризація	Діелектричний внесок	Частота дисперсії, Гц, за $T = 300 \text{ K}$	Концентрація частинок у $1 \text{ м}^3$	Зміщення частинок, нм
<b>Пружна:</b>				
<i>Електронна</i>	2–16	$10^{16}$ – $10^{15}$	$10^{28}$	$10^{-6}$
<i>Іонна</i>	1–1000	$10^{14}$ – $10^{12}$	$10^{28}$	$10^{-4}$
<i>Дипольна</i>	10–100	$10^{13}$ – $10^{12}$	$10^{27}$	$10^{-3}$
<b>Теплова:</b>				
<i>Електронна</i>	$10^{-3}$ – $10^{-3}$	$10^5$ – $10^{10}$	$10^{25}$	1
<i>Іонна</i>	$10^{-3}$ – $10^{-3}$	$10^4$ – $10^7$	$10^{25}$	1
<i>Дипольна</i>	$10$ – $10^3$	$10^6$ – $10^9$	$10^{27}$	1
<b>Міграційна:</b>				
<i>електронна, іонна, макродипольна</i>	$10$ – $10^4$	$10^{-3}$ – $10^3$	$10^{25}$	$10^6$
<b>Електромеханічна</b>	$10^{-1}$ – $10^4$	$10^5$ – $10^8$	–	–
<b>Електрокалорична</b>	$10^{-1}$ – $10^2$	$10^{-4}$ – $10^{-1}$	–	–

Найбільше (макроскопічне) переміщення зв'язаних зарядів відбувається у разі **міграційної поляризації**, характерної для деяких активних діелектриків (поляризованих текстур). *Нагромадження електричних зарядів* на межах неоднорідностей (наприклад, кристалітів, шарів, пор, крапель) зумовлює **об'ємнозарядну** поляризацію. Такий об'ємний заряд істотно підвищує електричну ємність електричного конденсатора, що містить неоднорідний діелектрик. Але міграційну поляризацію не можна вважати мікроскопічним механізмом поляризації, і тому діелектричну проникність, розраховану за ємністю і геометричними розмірами конденсатора, називають «*ефективною*»  $\epsilon_{\text{еф}}$ .

У п'єзоелектриках і піроелектриках (кераміці) у повільній міграційній поляризації беруть участь великі дипольні групи – **домени** різної орієнтації й різного розміру, переполіаризація яких також описується  $\epsilon_{\text{еф}}$ .

Експериментально можна відокремити один механізм поляризації від іншого. Частотну залежність діелектричних внесків від міграційної  $\epsilon_{\text{еф}} = \epsilon_{\text{мігр}}$  і теплової релаксаційної поляризації показано на рис. 1.6, в. За високої концентрації дефектів ці діелектричні внески можуть набагато перевищувати діелектричну проникність без-

домішкового («ідеального») кристала  $\epsilon_{\text{кр}}$ . Однак на підвищених частотах (уже в діапазоні звукових частот) об'ємний заряд не встигає нагромаджуватись і розсмоктуватися, унаслідок чого міграційна поляризація майже зникає, тобто  $\epsilon_{\text{мігр}}$  зазнає *дисперсії*. У частотному інтервалі дисперсії діелектричної проникності неодмінно спостерігається максимум діелектричних втрат ( $\text{tg}\delta$ ).

Мікроскопічні дефекти структури, що спричиняють теплову поляризацію  $\epsilon_{\text{тепл}}$ , роблять діелектричний внесок зазвичай до частот  $10^5 \dots 10^9$  Гц залежно від температури і типу дефектів. Дисперсія (частотна залежність)  $\epsilon_{\text{теп}}$  також супроводжується максимумом діелектричних втрат.

Різна інерційність механізмів індукованої поляризації дозволяє експериментально розділити їхні діелектричні внески за дослідженням властивостей діелектриків у широкому діапазоні частот. Такий метод придатний не тільки для виявлення внесків у діелектричну проникність  $\epsilon_{\text{еф}}$  об'ємних зарядів або доменних переорієнтацій у п'єзоелектричних текстурах і композитах, але й для дослідження кристалів досконалої структури, де домішки, дефекти й об'ємні заряди майже не впливають на величину  $\epsilon$ . Дисперсію  $\epsilon$  визначають фундаментальні механізми поляризації.

У *гомеополярних (атомних) кристалах* зі структурою алмазу (C, Ge, Si), а також у центросиметричних молекулярних кристалах, які не мають структурних диполів, діелектрична проникність визначається тільки *електронною пружною поляризацією*. Цей механізм поляризації майже безінерційний, тому у всьому частотному інтервалі, що використовується в електронній техніці, діелектрична проникність таких кристалів не залежить від частоти. Дисперсія електронного внеску в діелектричну проникність  $\epsilon$  відбувається тільки в діапазоні ультрафіолетових хвиль, що перевищує частоту оптичних коливань. Характер цієї дисперсії – *резонансний*: з підвищенням частоти величина  $\epsilon$  спочатку підвищується, а потім різко спадає. Оскільки електронна поляризація визначає *оптичні властивості* діелектриків, то її позначають через  $\epsilon_{\text{опт}}$ .

У *молекулярних кристалах*, структура яких має дипольні мотиви, крім електронної поляризації, на нижчій частоті додається внесок від *теплової поляризації* зорієнтованих диполів. У цьому випадку розглядаються диполі не домішкові, а основні, структурні.

Однак, як і у випадку показаному на рис. 1.7, у діапазоні дисперсії  $\epsilon$  внесок орієнтаційної поляризації диполів  $\epsilon_{\text{дип}}$  плавно знижується. Такий характер дисперсії  $\epsilon$  називають *релаксаційним*.

В **іонних кристалах** (не п'єзоелектриках) до електронної пружної (оптичної) поляризації додається іонна пружна поляризація. Такий механізм поляризації також високочастотний, і його дисперсія спостерігається на *інфрачервоних* частотах  $\sim 10^{13}$  Гц. Тому внесок від іонної поляризації позначають через  $\epsilon_{\text{іч}}$ . Дисперсія цього діелектричного внеску на відміну від релаксаційної дисперсії  $\epsilon_{\text{дип}}$  є резонансною: у міру наближення до власної частоти іонних коливань  $\epsilon(\nu)$  спочатку підвищується, потім досягає максимуму і різко спадає, іноді до від'ємних значень  $\epsilon(\nu)$ .

У монокристалах титанату барію за температури 300 К електромеханічний внесок  $\epsilon_{\text{ЕМ}}$  приблизно дорівнює внеску всіх інших (більш високочастотних) механізмів поляризації: на низьких частотах  $\epsilon^x \sim 4000$ , а після резонансного «вилучення» п'єзоелектричного внеску  $\epsilon^x = 2000$ . У кристалах KDP за температури 125 К п'єзоелектричний внесок у  $\epsilon^x$  майже в 100 разів перевищує внески інших механізмів – дипольного й оптичного.

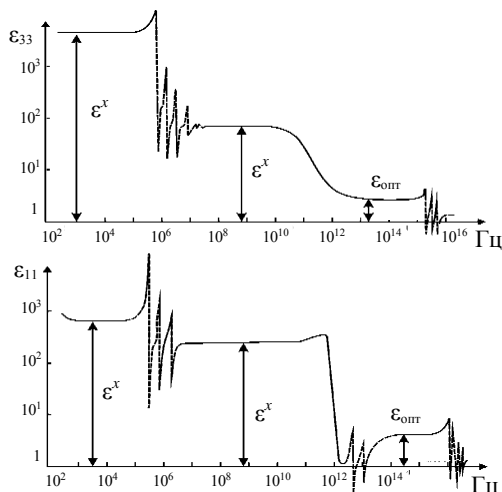


Рис. 1.7. Приклади застосування діелектричних досліджень для аналізу різних діелектричних внесків різних механізмів поляризації у кристалах

### ***1.1.5. Динамічні властивості пружної і теплової поляризації***

Більшість мікрохвильових діелектриків – це іонні кристали. Основними механізмами поляризації таких кристалів є електрично індуковані пружні зміщення зв'язаних заряджених частинок. Однак на радіочастотах і навіть мікрохвилях на властивості НВЧ матеріалів можуть суттєво впливати і механізми теплової (релаксаційної) поляризації.

**Пружна поляризація і рівняння Лоренца.** Наведений далі розгляд динамічних властивостей елементарних механізмів поляризації дає змогу таким же методом досліджувати динамічну поведінку окремих п'єзоелементів.

Динамічна поведінка пружних зміщень електронів, іонів або диполів описується *моделлю гармонічного осцилятора* (рис. 1.8, а).

У **полярних кристалах** (зокрема, п'єзоелектричних), крім діелектричних внесків  $\epsilon_{\text{опт}}$  і  $\epsilon_{\text{ІЧ}}$ , діють ще два механізми поляризації: *електромеханічний*  $\epsilon_{\text{ЕМ}}$  і *електрокалоричний*  $\epsilon_{\text{ЕК}}$ . Електромеханічний внесок у діелектричну проникність характеризується *резонансною дисперсією*  $\epsilon_{\text{ЕМ}}$ , а електрокалоричний – *релаксаційною*. Зазначені механізми поляризації властиві тільки п'єзо- і піроелектрикам, причому в електричній поляризації бере участь *весь кристал* (або текстура) як *ціле*, тому частота дисперсії  $\epsilon_{\text{ЕМ}}$  залежить від геометричних розмірів і форми кристала, а також від його *контактів з навколишнім середовищем*. На рис. 1.8 для ілюстрації наводились *експериментальні дані* за частотним дослідженням важливих п'єзоелектричних кристалів – титанату барію  $\text{BaTiO}_3$  та дигідрофосфату калію KDP. В однодоменому кристалі титанату барію п'єзоелектрична резонансна дисперсія відбувається на частоті близько 1 МГц, в інфрачервоному діапазоні (близько  $10^{12}$  Гц) відбувається дисперсія іонного внеску. У кристалі дигідрофосфату калію також відбувається п'єзодисперсія, а дипольна поляризація релаксаційним чином виключається в діапазоні НВЧ ( $10^{11}$  Гц).

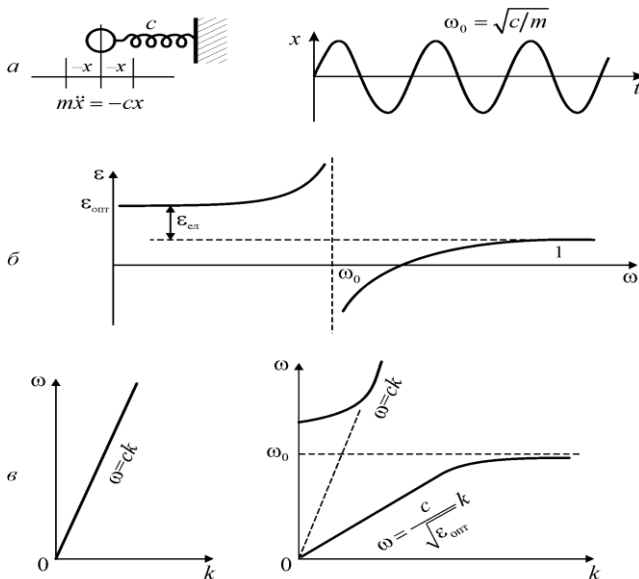


Рис. 1.8. Модель осцилятора і дисперсія електромагнітної хвилі:  
 а – найпростіший осцилятор; б – резонансна дисперсія  $\epsilon$  системи осциляторів; в – дисперсія електромагнітних хвиль у вакуумі й діелектрику

У цій моделі частинка масою  $m$  і зарядом  $q$  пружно зв'язана з нерухомою основою. У разі вимушеного зміщення частинки з рівноважної позиції на відстань  $+x$  або  $-x$ , зумовленого пружністю «пружини», виникає поворотальна сила, пропорційна зміщенню й спрямована в протилежний бік:  $f = -cx$ . Параметр  $c$  – це коефіцієнт пружності зв'язку, наприклад, зв'язку електрона в атомі, катіона з аніоном або диполя в ґратці. За пружного зміщення сила  $f$  зрівноважує силу інерції  $m(d^2x/dt^2)$ :

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = -cx. \quad (1.8)$$

Енергія відповідного осцилятора дорівнює:  $U = \int cxdx = cx^2/2$ . Цей вираз описує параболічну потенціальну яму (рис. 1.8, а).

Розв'язком рівняння (1.1.8) є пружні коливання осцилятора:  $x = x_0 \cos \omega_0 t$  (або  $x = x_0 \sin \omega_0 t$ ). Загальний розв'язок доцільно пода-

ти у вигляді  $x = x_0 e^{i\omega_0 t}$ , де  $x_0$  – амплітуда і  $\omega_0 = \sqrt{\frac{c}{m}}$  – власна частота коливань осцилятора.

Діелектричну проникність можна знайти, якщо розрахувати вимушені коливання осцилятора під дією періодичного електричного поля  $E = E_0 e^{i\omega t}$ , розв'язавши рівняння

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} + cx = q_0 e^{i\omega t}, \quad (1.9)$$

у правій частині якого – сила, що діє на заряди в середовищі з густиною  $N$  осциляторів. У такому середовищі поле  $F$  відрізняється від прикладеного поля  $E$ :  $F = E + P/(3\epsilon_0)$ , де  $P$  – поляризованість.

Не розглядаючи перехідні процеси, можна знайти частинковий розв'язок рівняння (1.9) для *вимушених* коливань  $N$  осциляторів в одиничному об'ємі, які характеризують, наприклад, електронну поляризацію діелектрика, тобто рівняння  $P(t) = P_0 e^{i\omega t}$ :

$$\frac{d^2 x}{dt^2} + \frac{cx}{m} = \frac{q}{m} \left( E_0 + \frac{P}{3\epsilon_0} \right) e^{i\omega t},$$

де  $P = Nqx$ ;

$$\frac{d^2 P}{dt^2} + \left( \frac{c}{m} - \frac{Nq^2}{3\epsilon_0 m} \right) P = \frac{Nq^2}{m} E_0 e^{i\omega t};$$

$$P(t) = \frac{Nq^2}{m} \frac{E_0 e^{i\omega t}}{\omega_0^2 - \omega^2},$$

$$\text{де } \omega_0^2 = \frac{c}{m} - \frac{Nq^2}{3\epsilon_0 m}.$$

Оскільки  $\epsilon = 1 + \frac{P}{\epsilon_0 E}$ , можна знайти залежну від частоти діелектричну проникність, яка характеризує пружну поляризацію:

$$\epsilon(\omega) = 1 + \frac{\Delta\epsilon}{1 - \left( \frac{\omega}{\omega_0} \right)^2}; \quad \Delta\epsilon = \frac{Nq^2}{\epsilon_0 m \omega_0^2}. \quad (1.10)$$

Формула (1.10) пояснює частотний хід діелектричної проникності за *резонансної дисперсії*. За низьких частот осцилятори роблять діелектричний внесок  $\Delta\epsilon$  (рис. 1.8, б), який у міру наближення до резонансної частоти  $\omega_0$  різко зростає. Вище цієї частоти діелектричний внесок від резонансної дисперсії стає від'ємним, а якщо  $\omega \gg \omega_0$ , досягає нуля. Експериментальні залежності  $\epsilon(\omega)$  у діапазоні резонансної дисперсії більш згладжені, ніж розраховані за формулою (1.10), у якій *не враховано затухання осцилятора*, яке завжди виявляється в експерименті.

Припустімо, що осцилятор (1.9) описує **електронну пружну поляризацію**, яка зумовлює діелектричну проникність на оптичній частоті та за більш низьких частот. Із формули (1.10) випливає, що  $\epsilon_{\text{опт}} = 1 + \epsilon_{\text{ел}}$ . Відповідно до  $\epsilon_{\text{опт}}$  швидкість світла в кристалі сповільнюється;  $v_{\text{св}} = c / \sqrt{\epsilon_{\text{опт}}}$ , де  $c$  – швидкість світла у вакуумі.

Порівняємо наведені на рис. 1.8, в залежності частот фотонів від модуля хвильового вектора  $|k| = 2\pi/\lambda$  у вакуумі та кристалі. У вакуумі дисперсії світла немає:  $\omega = ck$ . У діелектрику на частотах  $\omega < \omega_0$  справедливе співвідношення  $\omega = ck / \sqrt{\epsilon_{\text{опт}}}$ , а в околі  $\omega \sim \omega_0$  відбувається дисперсія: спочатку швидкість світла сповільнюється, оскільки  $\epsilon_{\text{опт}}$  збільшується з підвищенням частоти, а потім (уже в області ультрафіолетових хвиль) оптична поляризація запізнюється. На вищих частотах (рентгенівських хвиль і гамма-променів) електромагнітні хвилі вже поширюються в кристалі, як у вакуумі, зі швидкістю світла, оскільки ніякі механізми поляризації на настільки високих частотах уже не встигають установлюватися.

Якщо припустити, що осцилятор (1.9) характеризує **пружну іонну поляризацію** (більш низькочастотну), то в рівнянні 1.10  $\Delta\epsilon = \epsilon_{\text{іч}}$ , оскільки іонна поляризація зазнає дисперсії у високочастотному *інфрачервоному діапазоні* частот, причому, як показано на рис. 1.7, в, величина  $\epsilon(\omega)$  містить внесок ще від більш високо-частотної електронної поляризації (*оптичний внесок*):

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\text{опт}} + \frac{Nq^2 / (\epsilon_0 m \omega_{\text{ТО}}^2)}{1 - (\omega / \omega_{\text{ТО}})^2}. \quad (1.11)$$

Тут частота осцилятора  $\omega_{TO}$  відповідає одній із власних частот іонної кристалічної ґратки.

Іонний (інфрачервоний) механізм пружної поляризації і визначає передусім діелектричну проникність п'єзоелектриків – іонних кристалів. Тому цей механізм варто розглянути докладніше, з'ясувавши фізичне розуміння резонансної частоти осцилятора  $\omega_{TO}$ . Так само, як і за електронної поляризації, нижче від цієї частоти ( $\omega < \omega_{TO}$ ) статична діелектрична проникність

$$\varepsilon(0) = \varepsilon_{\text{опт}} + \varepsilon_{\text{ІЧ}}.$$

Вище від частоти  $\omega_{TO}$  іонна поляризація запізнюється (відбувається дисперсія діелектричної проникності в діапазоні  $10^{12}$ – $10^{14}$  Гц), тому залишається тільки оптична (електронна) поляризація.

Пружна поляризація в іонних кристалах, що зумовлює резонансну залежність діелектричної проникності від частоти, описується динамічною моделлю кристалічної ґратки. Модель одновимірного **іонного кристала** – ланцюжок з переміжних катіонів і аніонів – показано на рис. 1.9, а, на якому виокремлено елементарну комірку з параметром ґратки  $a$ .

Відповідні **гілки оптичних** фононних мод  $LO$  і  $TO$  показано в зоні Брілюена від  $k = 0$  до  $k = \pi/2$  (рис. 1.9, з). Закон дисперсії оптичних фононів зовсім інший, ніж у випадку акустичних фононів. Коли  $k \rightarrow 0$  (тобто довжина хвилі  $\lambda \rightarrow \infty$ ), частоти гілок  $LO$  і  $TO$  не знижуються, як у разі акустичних фононів, а прагнуть до кінцевих значень  $\omega_{LO}$  і  $\omega_{TO}$ . Як впливає із залежностей  $\varepsilon(\omega)$ , наведених на рис. 1.9, д, діелектрична проникність у діапазоні ІЧ дисперсії спочатку зростає, а потім різко спадає до від'ємних значень, що впливає і з моделі осцилятора:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\text{опт}} + \frac{\varepsilon_{\text{ІЧ}}}{1 - (\omega/\omega_{TO})^2}. \quad (1.12)$$

Резонансною частотою ІЧ осцилятора є частота поперечних оптичних фононів  $\omega_{TO}$ ; поздовжній частоті відповідає рівність  $\varepsilon(\omega) = \varepsilon(\omega_{LO}) = 0$ . Можна показати, що **діелектричний внесок** іонної пружної інфрачервоної поляризації визначається різницею величин  $\omega_{TO}$  і  $\omega_{LO}$ . Підставивши в праву частину рівняння (1.12)  $\omega = \omega_{LO}$ , а в ліву –  $\varepsilon(\omega) = \varepsilon(\omega_{LO}) = 0$ , одержимо співвідношення



$$\frac{\epsilon_{\text{опт}} + \epsilon_{\text{тч}}}{\epsilon_{\text{опт}}} = \frac{\omega_{LO}^2}{\omega_{TO}^2}. \quad (1.13)$$

Видно, що чим більша розбіжність  $\omega_{LO}$  і  $\omega_{TO}$ , тим вищий діелектричний внесок іонної пружної інфрачервоної поляризації. Велика діелектрична проникність багатьох кристалів і текстур (активних діелектриків) пояснюється саме різницею частот поздовжніх і поперечних оптичних коливань  $\omega_{LO}$  і  $\omega_{TO}$  у цих іонних речовинах.

Співвідношення (1.13) дозволяє по-іншому записати дисперсійне рівняння, що характеризує частотну залежність  $\epsilon$  за інфрачервоної поляризації. Вилучивши параметр  $\epsilon_{\text{тч}}$ , отримаємо

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\text{опт}} \frac{\omega_{LO}^2 - \omega^2}{\omega_{TO}^2 - \omega^2}.$$

Електромагнітні хвилі з частотою  $\omega < \omega_{TO}$  поширюються в кристалі зі швидкістю відновлюється на частотах  $\omega > \omega_{LO}$ , але швидкість світла в кристалі більша, оскільки в такому височастотному діапазоні вона зумовлена вже тільки оптичним внеском у діелектричну проникність.

Кристали і полікристали – найважливіші матеріали електронної техніки: саме їх використовують у багатьох сучасних акустичних, електронних і оптичних приладах. На відміну від типових напівпровідників, у яких переважає ковалентний зв'язок атомів, кристалічні діелектрики, зокрема п'єзо-, піро- і сегнетоелектрики, характеризуються головним чином **іонним зв'язком** (хоча здебільшого щодо них не можна нехтувати й іншими видами зв'язків).

Узагальнюючи, можна сказати, що динамічні властивості пружної поляризації описуються рівнянням Лоренца: у  $\sqrt{\epsilon_{\text{опт}} + \epsilon_{\text{тч}}}$  меншою, ніж у вакуумі, де швидкість фотонів дорівнює швидкості світла:  $c = k/\omega$ . Порівняння залежностей  $\omega(k)$  для іонного кристала і для вакууму показане на рис. 1.8, в. У кристалі низькочастотні електромагнітні хвилі *уповільнені*, причому поблизу частоти  $\omega = \omega_{TO}$  їх уповільнення підсилюється, оскільки величина  $\epsilon$  на початку дисперсійної залежності  $\epsilon(\omega)$  збільшується зі зростанням частоти.

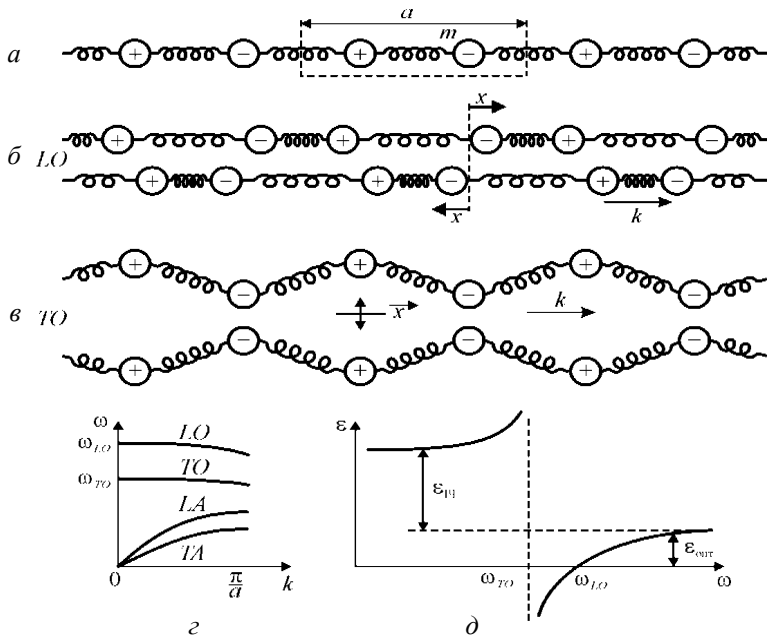


Рис. 1.9. Пружні хвилі в одновірному іонному кристалі: *a* – ланцюжок пружно зв'язаних іонів; *б* – зображення поздовжньої оптичної хвилі в ланцюжку; *в* – зображення поперечної оптичної хвилі в ланцюжку; *г* – закон дисперсії («гілки») оптичних і акустичних хвиль; *д* – частотна дисперсія діелектричної проникності

Між частотами  $\omega_{LO}$  і  $\omega_{TO}$  діелектричний іонний кристал *відбиває* електромагнітні хвилі (подібно до металу) і в цьому діапазоні частот кристал непрозорий. Прозорість іонного кристала

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon' - i\epsilon'' = \epsilon(\infty) + \frac{\epsilon(0) - \epsilon(\infty)}{1 - (\omega/\omega_0)^2 + i\Gamma(\omega/\omega_0)}. \quad (1.14)$$

Тут  $\omega_0 = \sqrt{c/m}$  – власна частота осцилятора, де  $c$  – пружна стала;  $m$  – маса заряду  $q$ , що коливається;  $\epsilon_{\text{осц}} = \epsilon(0) - \epsilon(\infty) = nq^2/\epsilon_0 c$  – діелектричний внесок  $n$  осциляторів;  $\Gamma = \lambda/\omega_0$  – відносне затухання, де  $\lambda$  – константа «тертя», зумовлена механізмами розсіювання.

Загальні механізми індукованої поляризації (табл. 1.2) можуть бути конкретизовані за динамічними моделями (рис. 1.10).

При цьому пружне зміщення структурних одиниць кристала зумовлює оптичну, інфрачервону й електромеханічну поляризацію. Їх поєднує пружна повертальна сила як відгук на зовнішній (поляризувальний) вплив і приводить відповідно до моделі дисперсійного осцилятора та резонансної дисперсії діелектричного внеску.

Найбільш високочастотна при цьому дисперсія оптичного внеску  $\Delta\epsilon_{\text{опт}}$ , а найбільш низькочастотна – дисперсія електромеханічного (п'єзоелектричного) внеску  $\Delta\epsilon_{\text{ЕМ}}$ . Частота і затухання п'єзоелектричного внеску кристала залежать не тільки від його електричних і пружних властивостей, але й від його геометричних розмірів, форми і контактів з навколишнім середовищем.

**Динаміка теплової поляризації та рівняння Дебая.** Теплові стрибки структурних полярних одиниць кристала (релаксаційна поляризація, див. рис. 1.6) подано за цією класифікацією моделями:

- не взаємодіючих полярних дефектів;
- слабковзаємодіючих дефектів структури;
- сильно взаємодіючих диполів, які зумовлюють, зокрема, фазовий перехід типу *порядок–безпорядок*.

В усіх зазначених випадках дисперсія  $\epsilon(\omega)$  має **релаксаційний характер поступового зменшення  $\epsilon$  із збільшенням частоти** відповідно до релаксаційної моделі Дебая.

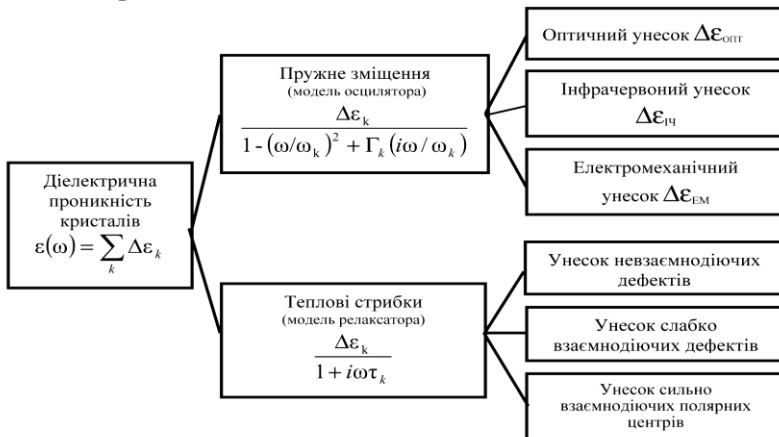


Рис. 1.10. Класифікація різних внесків у діелектричну проникність іонних кристалів

Для аналізу діелектричного внеску різних механізмів поляризації доцільно розрізняти «швидкі» і порівняно «повільні» поляризаційні процеси, а також електропровідність. Припустимо, що до діелектрика в деякий момент часу  $t_0$  прикладено електричне поле  $E_0$ , яке потім залишається незмінним. Залежність густини струму  $j$ , що протікає через такий діелектрик, від часу показано на рис. 1.11. У загальному випадку на приведеній осцилограмі можна виділити три характерних ділянки.

У момент прикладення напруги  $E$  відбувається різкий і невлучно швидкий стрибок електричного струму, зумовлений встановленням «швидких» видів поляризації і зарядкою «геометричної ємності». Цей пік струму, що займає дуже малий проміжок часу, відповідає ділянці 1 на кривій  $j(t)$ . Потім у діелектриках з тепловою поляризацією спостерігається плавне спадання струму з часом (ділянка 2). При цьому відбувається встановлення «повільніших» видів поляризації. Можна припускати, що «швидкі» процеси поляризації є різними видами пружної поляризації, а «повільні» описуються різними механізмами теплової (релаксаційної) поляризації.

Через певний час струм, що протікає через діелектрик, знижується до незмінної величини, що називається струмом насичення. Відповідна ділянка 3 характеризує електропровідність, що у діелектриках зазвичай дуже мала, але завжди має скінченну величину. За-

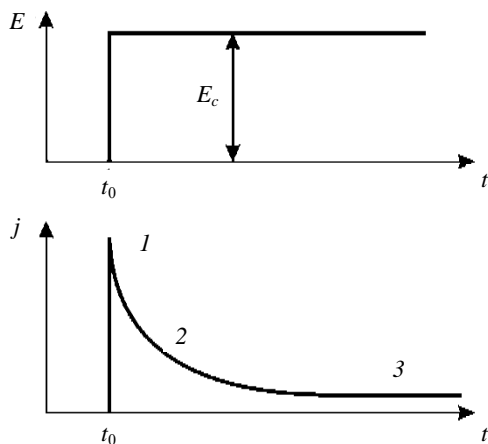


Рис. 1.11. Залежність густини струму через діелектрик від часу

лежність  $j(t)$ , яка описує спадання густини струму при миттєвому прикладенні до діелектрика постійної напруги, може використовуватися для розрахунку частотної залежності діелектричного внеску і втрат за *змінної напруги*.

Зумовлена тепловим рухом поляризація встановлюється згодом порівняно повільно. Час релаксації  $\tau$  залежить від температури й у нормальних умовах (при 300 К) зазвичай становить  $10^{-3}$ – $10^{-10}$  с. У техніці діелектрики використовуються переважно у діапазоні частот  $50$ – $10^{10}$  Гц і саме в цьому діапазоні знаходиться власна частота молекулярних релаксаційних процесів.

Отже, небажані для технічного застосування діелектриків частотні й температурні нестабільності  $\epsilon$ , а також діелектричні втрати переважно спричиняються саме тепловою поляризацією. Об'ємнозарядна поляризація, як ще повільніший механізм, приводить до нестабільності  $\epsilon$  і втрат на інфранизьких частотах, а пружна поляризація в зазначеному вище частотному діапазоні встановлюється майже миттєво і на залежність  $\epsilon'(\omega, T)$  та на величину  $\epsilon''(\omega, T)$  майже не впливає.

Таким чином, саме «повільні» процеси поляризації показано ділянкою 2 на рис. 1.11. Тому розглянемо саме цю ділянку 2 загальної залежності  $j(t)$ , нехтуючи провідністю 3 і не враховуючи «швидкі» поляризаційні процеси 1. Якщо до діелектрика в момент часу  $t_0$  прикласти постійне електричне поле  $E_0$ , то зміна поляризації згодом буде описуватися виразом

$$P(t) = n_0 \alpha_T E_0 \left[ 1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right],$$

де  $\alpha_T$  – поляризованість електронної, іонної або дипольної **теплової поляризації**,  $n_0$  – концентрація частинок, що беруть участь у цій поляризації.

Оскільки поляризованість  $P$  дорівнює густині поверхневого заряду, а струм є зміною цього заряду в часі, то

$$j_2 = \frac{d\rho_{\Pi}}{dt} = \frac{dP}{dt} = \frac{n_0 \alpha_T}{\tau} e^{-\frac{t}{\tau}} E_0. \quad (1.15)$$

Індекс 2 у формулі (1.15) вказує на те, що розглядається тільки ділянка 2 на кривій  $j(t)$ , а інші процеси не враховуються.

З формули (1.15) можна визначити аналітичний закон зміни густини струму згодом у результаті встановлення «повільних» процесів поляризації:

$$j(t) = \frac{n_0 \alpha_T}{\tau} e^{-\frac{t}{\tau}} E,$$

де  $n_0$  – концентрація частинок, що беруть участь у поляризації (діполів, іонів, електронів) і  $\alpha_T$  – їх поляризованість.

Із рівнянь (1.12)–(1.14) з урахуванням швидких процесів поляризації, що дають діелектричний внесок  $\varepsilon(\infty)$ , можна отримати загальну формулу, відому в літературі як *дисперсійна формула Дебая*:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon' - i\varepsilon'' = \varepsilon(\infty) + \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{1 + i\omega\tau}, \quad (1.16)$$

у якій  $\varepsilon(0)$ – $\varepsilon(\infty)$  є діелектричним внеском від теплової (релаксацийної) поляризації.

Розділяючи дійсну та уявну частини діелектричної проникності, отримаємо:

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon(\infty) + \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{1 + \omega^2\tau^2}; \quad (1.17)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{[\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)]\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}. \quad (1.18)$$

Рівняння (1.17), (1.18) описують частотну залежність обох параметрів. На низькій частоті  $\varepsilon' = \varepsilon(0)$ , а на високій  $\varepsilon' = \varepsilon(\infty)$ , причому на частоті  $\omega = 1/\tau$  діелектричний внесок теплової поляризації  $\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)$  знижується вдвічі (рис. 1.12, а).

З формули для  $\varepsilon''(\omega)$  випливає, що  $\varepsilon'' \rightarrow 0$  як на досить низьких частотах (за яких тепла поляризація цілком устигає встановитися), так і на високих частотах (коли цей механізм поляризації цілком запізнюється). При цьому  $\varepsilon''(\omega)$  має **максимум** на частоті  $\omega = 1/\tau$ , тобто саме тоді, коли діелектричний внесок зменшується з підвищення частоти в два рази (рис. 1.12).

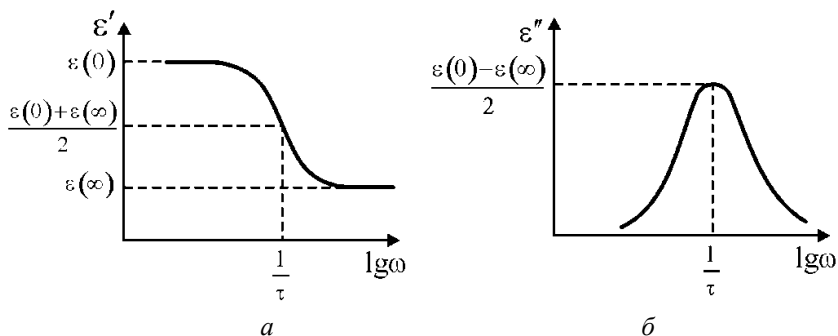


Рис. 1.12. Дисперсія діелектричної проникності в діелектриках із тепловими механізмами поляризації

### 1.1.6. Механізми діелектричних втрат в п'єзоелектриках

П'єзоелектрики зазвичай досліджують і використовують у змінних електричних, механічних і теплових полях. Тому важливо знати, як виявляють себе різні механізми поглинання електромагнітної енергії в динамічному режимі. Динамічні властивості *пружної теплової поляризації* було докладно розглянуто вище – як частотні залежності діелектричної проникності. Але на них не завжди були показані важливі характеристики – частотна залежність діелектричного поглинання енергії (втрат).

Механізми діелектричних втрат різні, оскільки в одному випадку дисперсія діелектричної проникності  $\varepsilon(\omega)$  *резонансна* й має максимум та мінімум у залежності  $\varepsilon'(\omega)$ , а в другому випадку ця дисперсія – *релаксаційна*, що характеризується поступовим зниженням  $\varepsilon'(\omega)$  у діапазоні дисперсії. В обох випадках у діапазоні дисперсії спостерігається максимум втрат  $\varepsilon''(\omega)$ .

Діелектричні втрати, що характеризують перетворення частини електричної енергії в теплову, – важливий електрофізичний параметр діелектрика. Величина цих втрат, а також залежність їх від частоти і температури свідчать про ті або інші особливості механізму поляризації.

Діелектричні втрати зазвичай значно змінюються у разі введення в діелектрик різних домішок. У твердих діелектриках зале-

жно від концентрації домішок або структурних дефектів величина діелектричних втрат може змінюватися в десятки й сотні разів, у той час як зміна величини  $\epsilon$  може бути порівняно невеликою. Отже, діелектричні втрати є чутливим індикатором зміни структури діелектрика. Вивчення діелектричних втрат і їх залежності від дефектів структури діелектрика та різних чинників (температури, напруженості й частоти електричного поля та ін.) становить значний інтерес для сучасної техніки і фізики діелектриків.

**Тангенс кута діелектричних втрат.** Величина діелектричних втрат здебільшого характеризується *тангенсом кута втрат*  $\tan \delta$ . Але особливо зручним параметром для опису залежності діелектричних втрат від частоти є *комплексна діелектрична проникність*  $\epsilon^*(\omega)$ :

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega), \quad \tan \delta = \epsilon''/\epsilon', \quad (1.19)$$

де  $\epsilon' = \epsilon$ , а  $\epsilon''$  – коефіцієнт втрат.

В електротехніці для визначення втрат електричної енергії зазвичай користуються векторною круговою діаграмою, за якою втрати визначають за допомогою кута  $\phi$  – кута між векторами напруги і струму (рис. 1.13). Але для вираження втрат діелектриків ця характеристика незручна, оскільки кут  $\phi$  дуже мало відрізняється від  $\pi/2$ . Тому діелектричні втрати характеризують кутом  $\delta$ , що доповнює кут  $\phi$  до  $\pi/2$ . Тангенс кута втрат чисельно дорівнює відношенню струму провідності  $j_a$  до струму зміщення  $j_r$ .

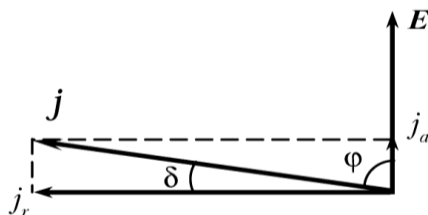


Рис. 1.13. Діаграма, що характеризує тангенс кута втрат

Так само, як і величина  $\epsilon$ ,  $\tan \delta$  – *макроскопічна* характеристика діелектрика. Залежність тангенса кута діелектричних втрат від температури, частоти електричного поля й інших параметрів така ж важлива характеристика діелектриків, як і відповідні залежності



діелектричної проникності. Зазначимо, що введення  $\operatorname{tg} \delta$  як характеристики втрат має фізичний зміст лише в разі змінного синусоїдного електричного поля.

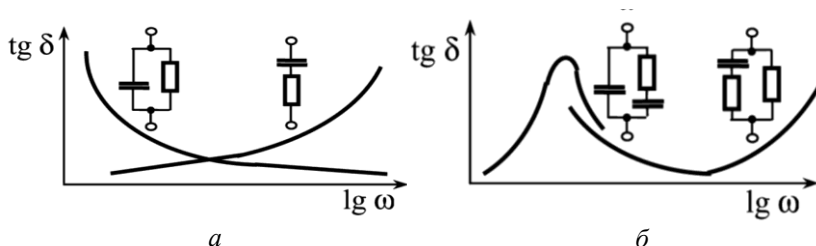


Рис. 1.14. Частотна залежність тангенса кута втрат для різних схем заміщення діелектрика з втратами ідеальними параметрами – конденсаторами без втрат і резисторами

В електронних схемах діелектрик часто використовують як електричний конденсатор, який зручно подавати у вигляді ідеальних конденсаторів і резисторів, що імітують діелектричні втрати. Кілька таких еквівалентних схем заміщення показано на рис. 1.14. Властивості такого діелектрика,  $\operatorname{tg} \delta$  якого зменшується з підвищенням частоти, описує паралельна схема заміщення. Цей випадок характеризує втрати, зумовлені електропровідністю.

Навпаки, зростанню  $\operatorname{tg} \delta$  пропорційно частоті відповідає послідовна схема заміщення діелектрика з втратами, яка описує поляризаційні втрати. Відповідні залежності показано на рис. 1.14, а, у якому використано напівлогарифмічний масштаб, звичайний для зображення частотних характеристик.

Таким чином, ту чи іншу схему заміщення для опису властивостей діелектрика вибирають за його частотними характеристиками. Частотна залежність  $\operatorname{tg} \delta$  багатьох діелектриків складніша від зображеної на рис. 1.14, а. Ускладнюючи схему заміщення – комбінуючи різні з'єднання конденсатора та резистора (рис. 1.14, б, – можна отримати майже повний збіг характеристики схеми заміщення і реально спостережуваної залежності  $\operatorname{tg} \delta(\omega)$ .

**Класифікація мікроскопічних механізмів втрат.** Природа поглинання електромагнітної енергії в діелектрику може бути різ-

ною (рис. 1.15). Найпростіший механізм втрат – *розсіювання носіїв заряду*, що беруть участь в електропровідності. За рахунок електричного поля заряджена частинка або диполь набуває енергію і втрачає частину цієї енергії, взаємодіючи з іншими частинками. Цей механізм певною мірою властивий всім діелектрикам: газам, рідинам та кристалам. Розсіювання носіїв заряду під час співударянь з атомами і молекулами (в неупорядкованих середовищах) та їх розсіювання на коливаннях ґратки та дефектах (у кристалах) – найважливіший механізм перетворення електричної енергії в теплову енергію у провідниках і напівпровідниках.

Специфічний механізм втрат у діелектриках – *поляризаційні втрати*, оскільки поляризація діелектрика у змінному електричному полі завжди супроводжується дисипацією електричної енергії, бо кожен нестаціонарний процес у реальній речовині деякою мірою термодинамічно необоротний. За деяких частот, щоправда, поляризаційні втрати бувають дуже малі, але все-таки не дорівнюють нулю.

Механізми діелектричних втрат у змінному електричному полі можна конкретизувати лише для вивчення динамічних властивостей електричного відгуку (поляризації й електропровідності). При цьому треба враховувати кінетичні властивості молекул і атомів діелектрика.

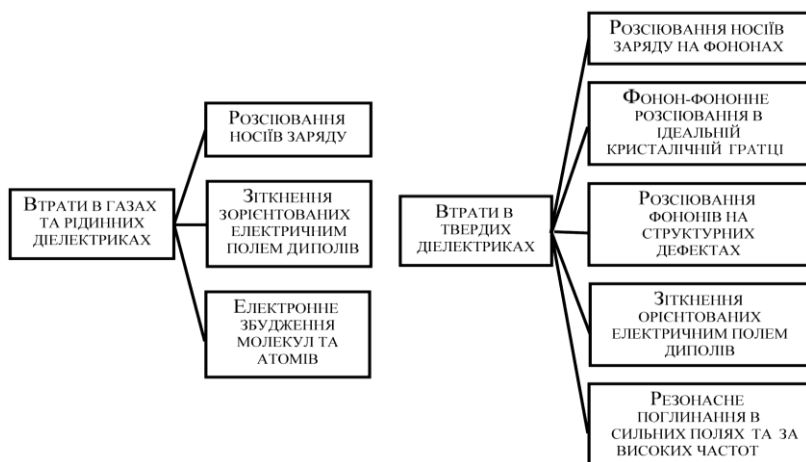


Рис. 1.15. Класифікація механізмів діелектричних втрат

**Діелектричні втрати на електропровідність.** Під час напрямленого переміщення електричних зарядів у зовнішньому електричному полі (дрейфу або дифузії) носії заряду на шляху вільного пробігу набувають від електричного поля енергію. Набута енергія втрачається внаслідок «зіткнень» – взаємодій з молекулами й атомами речовини, що перебувають у стані теплового руху. Віддаючи енергію під час зіткнень, носії заряду збільшують інтенсивність хаотичного руху частинок речовини, а отже, й підвищують температуру діелектрика. Через це електропровідність збільшує значення коефіцієнта втрат  $\epsilon''$ , тангенса кута втрат  $\tan \delta$  і потужність розсіювання енергії  $p$  в одиниці об'єму діелектрика.

Наведені параметри залежать тільки від густини активного струму, що проходить через діелектрик. Із відповідних формул, наведених у табл. 1.3, випливає, що електропровідність позначається на величині  $\tan \delta$  та коефіцієнті втрат  $\epsilon''$  здебільшого за низьких частот: ці обидва параметри спадають залежно від частоти як  $1/\omega$ . Питома потужність втрат у цьому разі від частоти не залежить, оскільки зводиться до питомої потужності втрат за постійної напруги ( $p = aE^2$ ). Отже, зниження  $\epsilon''$  і  $\tan \delta$  з підвищенням частоти не означає зменшення тепловиділення в діелектрику, оскільки параметр  $p$  прямо пропорційний частоті  $\omega$ .

Таблиця 1.3

## Основні формули, що описують різні механізми втрат

Механізм	Безінерційна електропровідність	Теплова поляризація (модель релаксатора)	Пружна поляризація (модель осцилятора)
$\varepsilon' \omega$	$\varepsilon_{\infty} = \varepsilon$	$\varepsilon(\infty) + \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{1 + \omega^2 \tau^2}$	$\varepsilon(\infty) + \frac{\left[ \varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty} \right] \left[ 1 - \left( \frac{\omega}{\omega_0} \right)^2 \right]}{\left[ 1 - \left( \frac{\omega}{\omega_0} \right)^2 \right]^2 + \Gamma^2 \left( \frac{\omega}{\omega_0} \right)^2}$
$\varepsilon'' \omega$	$\frac{\sigma}{\varepsilon_0 \omega}$	$\frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty) \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}$	$\frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty) \left[ 1 - \left( \frac{\omega}{\omega_0} \right)^2 \right]}{\left[ 1 - \left( \frac{\omega}{\omega_0} \right)^2 \right]^2 + \Gamma^2 \left( \frac{\omega}{\omega_0} \right)^2}$
$\operatorname{tg} \delta(\omega)$	$\frac{\sigma}{\varepsilon_0 \varepsilon \omega}$	$\frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty) \omega \tau}{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty) \omega^2 \tau^2}$	$\Gamma \frac{\omega}{\omega_0} \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{\varepsilon(0)} \quad (\omega < \omega_0)$
$p(\omega)$	$E^2 \omega \varepsilon_0 \varepsilon \operatorname{tg} \delta = \sigma E^2$	$\varepsilon_0 \varepsilon'' \omega E^2$	$\varepsilon_0 \varepsilon'' \omega E^2$
$\varepsilon''_{\max}(\omega)$	—	$\frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{2} \quad (\omega < 1/\tau)$	$\frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{\Gamma \left( 1 - \frac{\Gamma^2}{6} \right)} \quad (\Gamma < 1)$

Частотні характеристики розглянутих параметрів (наведених у табл. 1.3) наведено на рис. 1.16, *а*. Діелектрична проникність, зумовлена (якщо немає інших механізмів поглинання, крім електропровідності) тільки швидкими процесами поляризації,  $\varepsilon = \varepsilon(\infty)$ , і не залежить від частоти. Як  $\operatorname{tg} \delta$ , так і  $\varepsilon''$  зі зростанням частоти зменшуються, однак величина питомої потужності втрат  $p$  при цьому постійна.

Температурні залежності цих параметрів у разі переважання електропровідності показано на рис. 1.16, *б*. Усі вони експоненціально зростають з підвищенням температури, оскільки за цим законом змінюється і провідність.

Видно, що електропровідність робить вагомий внесок у  $\operatorname{tg} \delta$  і  $\epsilon''$  за **високих температур та низьких частот**. За низьких температур та досить високих частот внеском електропровідності в діелектричні втрати можна знехтувати.

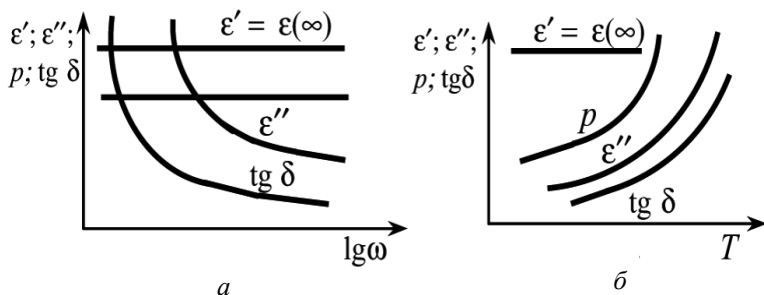


Рис. 1.16. Частотна (а) й температурна (б) залежності основних параметрів діелектрика, у яких переважають втрати провідності

**Діелектричні втрати за теплової поляризації.** Теплова поляризація по суті зводиться до електродифузії, за якої заряди (або диполі) нагромаджуються в локалізованих станах (переорієнтовуються). Зумовлена тепловим рухом поляризація встановлюється відносно повільно (див. третій розділ). Час релаксації теплової поляризації залежить від температури й у нормальних умовах (за температури 300 °K) становить зазвичай  $10^{-3}$ – $10^{-10}$  с. Саме такий діапазон частот збігається з діапазоном використання діелектриків у електротехніці й електроніці (50 Гц–100 ГГц).

Тому тепла поляризація якраз і призводить до небажаних діелектричних втрат у більшості випадків технічного використання діелектриків. Пружна (деформаційна) поляризація – надто швидкий процес, щоб впливати на втрати в діапазоні частот 50 Гц–100 ГГц. Проте міграційна (об’ємнозарядна) поляризація являє собою більш повільний механізм і призводить до нестабільності  $\epsilon(\omega, T)$  і втрат за інфрачервоних частот ( $10^{-3}$ – $10^2$  Гц).

Діелектричний внесок як релаксаційної, так і міграційної поляризації залежить від частоти й описується рівнянням Дебая:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon' - i\varepsilon'' = \varepsilon(\infty) + \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{1 + i\omega\tau}, \quad (1.20)$$

де  $\varepsilon(0)$  і  $\varepsilon(\infty)$  – величини діелектричної проникності відповідно за нижчої і вищої частот порівняно з частотою дисперсії  $\omega = \omega_{\text{рел}} = 1/\tau$ , де  $\tau$  – час релаксації.

Основні параметри, що характеризують релаксаційні втрати, було показано на рис. 1.17. За ними можна проаналізувати частотну залежність параметрів  $\varepsilon'$ ,  $\varepsilon''$  і  $\text{tg}\delta$ . За низької частоти ( $\omega \rightarrow 0$ ) діелектрична проникність  $\varepsilon' = \varepsilon(0)$ , а за високої частоти ( $\omega \rightarrow \infty$ )  $\varepsilon' = \varepsilon(\infty)$ . Якщо частота  $\omega = 1/\tau$ , діелектричний внесок  $\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)$  зменшується рівно вдвічі (рис. 1.17, а). За відсутності електропровідності  $\varepsilon'' = 0$  як за низьких (коли  $\omega \rightarrow 0$ ), так і за високих (коли  $\omega \rightarrow \infty$ ) частот. Легко показати, що  $\varepsilon''(\omega)$  має максимум за частоти  $\omega = 1/\tau$ , тобто за такої частоти, коли внесок  $\varepsilon_{\text{рел}}$  знижується вдвічі (рис. 1.17, в).

Частотна залежність  $\text{tg}\delta$  також характеризується максимумом:

$$\text{tg}\delta_{\text{max}} = \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{2\sqrt{\varepsilon(0)\varepsilon(\infty)}}; \quad \omega_{\text{tg}\delta_{\text{max}}} = \frac{1}{\tau} \sqrt{\frac{\varepsilon(0)}{\varepsilon(\infty)}}.$$

Цей максимум спостерігається за трохи більшої частоти, ніж максимум  $\varepsilon''$  (рис. 1.17, з).

Із формули для питомої потужності діелектричних втрат  $p$  за релаксаційної поляризації (табл. 1.3) випливає, що в разі низьких частот, коли релаксаційна поляризація встигає установитися в часі, діелектричні втрати майже не виявляються. Якщо частота дисперсії  $\omega = 1/\tau$ , то  $p = 0,5gE^2$ , де параметр  $g = \alpha_1\tau\varepsilon_0$  – реактивна провідність. За високих частот, коли  $\omega\tau \gg 1$ , втрати досягають максимального значення, що дорівнює  $gE^2$ , і далі від частоти не залежать (рис. 1.17, б). Отже, хоча релаксаційна поляризація запізнюється і вже не робить діелектричного внеску, питома потужність втрат від релаксаційних процесів залишається максимальною. Тому, наприклад, для розроблення високо- та низькочастотних діелектриків унесення домішок і дефекти структури, що зумовлюють низькочастотну релаксацію, у край небажані, оскільки вони, помітно не впливаючи на величину  $\varepsilon$ , істотно збільшують утрати.

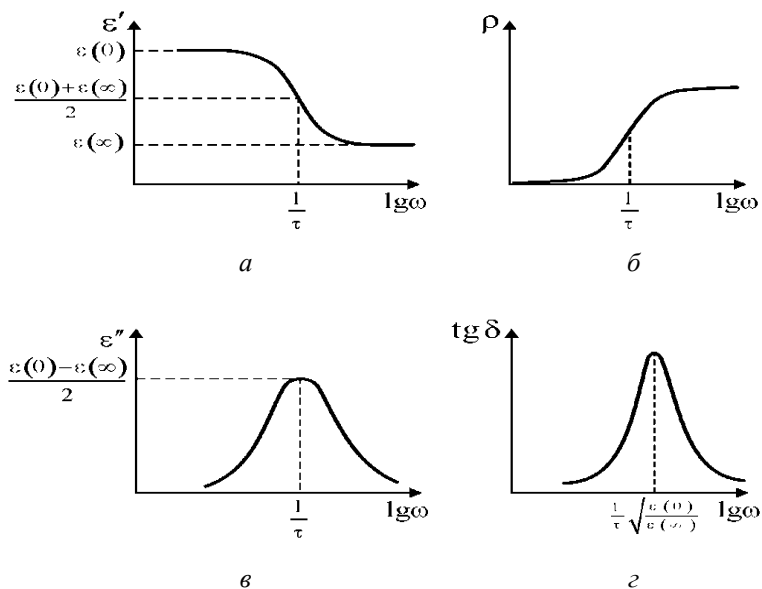


Рис. 1.17. Частотні залежності діелектричної проникності (а), густини поглиненої енергії (б), коефіцієнта втрат (в) та тангенса кута втрат (г), у яких переважають теплові механізми поляризації

**Частотну залежність** діелектричного внеску релаксаційної поляризації показано на рис. 1.17, а. Більш повний аналіз дає змогу отримати також і температурні залежності  $\epsilon'(T)$  і  $\epsilon''(T)$  з урахуванням температурної залежності діелектричного внеску

$$\epsilon(0) - \epsilon(\infty) = \frac{K}{k_B T}, \quad (1.21)$$

де  $K$  – стала Кюри, а також з урахуванням температурної залежності часу релаксації  $\tau$ :

$$\tau = \frac{e^{\frac{U}{k_B T}}}{2\nu_D},$$

де  $U$  – потенціальний бар'єр, подоланий зарядженими частинками під час теплових стрибків;  $\nu_D$  – частота коливань частинок;  $k_B$  – стала Больцмана.

Температурна зміна комплексної діелектричної проникності за теплової поляризації характеризується різко несиметричним максимумом на залежності  $\epsilon'(T)$  і майже симетричним максимумом на кривій  $\epsilon''(T)$  (рис. 1.18).

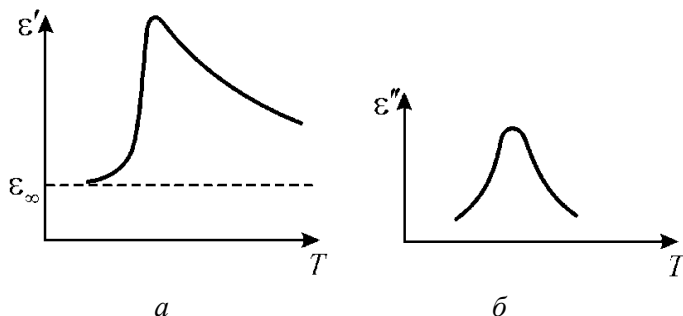


Рис. 1.18. Температурна залежність  $\epsilon'$  і  $\epsilon''$  для діелектрика з механізмом поляризації, зумовленим тепловим рухом частинок

Ці максимуми спостерігаються в тому випадку, коли  $\omega\tau = 1$ . Отже, положення температурних максимумів у залежностях  $\epsilon'(T)$  і  $\epsilon''(T)$  при релаксацийній поляризації визначається частотою вимірювань  $\omega$ . Залежність  $\tan\delta(T) = \epsilon''/\epsilon'$  аналогічна залежності  $\epsilon'(T)$ .

Оскільки з ростом температури час релаксації зменшується, то **зі збільшенням частоти максимуми  $\epsilon'(T)$  і  $\epsilon''(T)$  зрушуються в сторону вищих температур** (рис. 1.19).

Частотні і температурні залежності діелектричної проникності та втрат взаємозв'язані один з одним. Експериментальними дослідженнями встановлено, що у багатьох діелектриках на характер кривих  $\tan\delta(T)$  істотно впливає провідність. Вплив провідності особливо помітний за низьких частот і високих температур.

Частотні та температурні залежності  $\epsilon(T)$  і  $\tan\delta(T)$  для діелектриків, у яких помітно виявляється не тільки тепла поляризація, але й електропровідність, показано на рис. 1.19. Втрати, зумовлені провідністю, у формулах для коефіцієнта втрат і тангенса кута діелектричних утрат можна врахувати за допомогою співвідношень, наведених у табл. 1.2.



Експериментальне дослідження залежностей  $\epsilon(T)$  і  $\text{tg}\delta(T)$ , проведене на декількох фіксованих частотах в області релаксації, так само, як і дослідження частотних характеристик  $\epsilon(\omega)$  і  $\text{tg}\delta(\omega)$  за різних температур, може бути основою для визначення висоти потенціального бар'єра  $U$ , подоланого електронами, іонами або диполями в процесі встановлення теплової поляризації.

Для такого розрахунку можна використовувати будь-яку пару кривих, наведених на рис. 1.19. Однак методично найзручніше застосовувати для цього **температурні залежності  $\text{tg}\delta(T)$  на різних частотах**, оскільки частотні дослідження параметрів діелектриків більш трудомісткі порівняно з температурними. Для вимірювання  $\epsilon(\omega)$  і  $\text{tg}\delta(\omega)$  у широкому діапазоні частот потрібен набір експериментальних установок і різних за розмірами досліджуваних зразків. Тому характеристики  $\epsilon(\omega)$  і  $\text{tg}\delta(\omega)$ , зазвичай, не використовуються для визначення величини потенціального бар'єра  $U$ , оскільки аномалії в температурних залежностях  $\epsilon$  зазвичай невеликі, а частотні залежності  $\epsilon$  пологі.

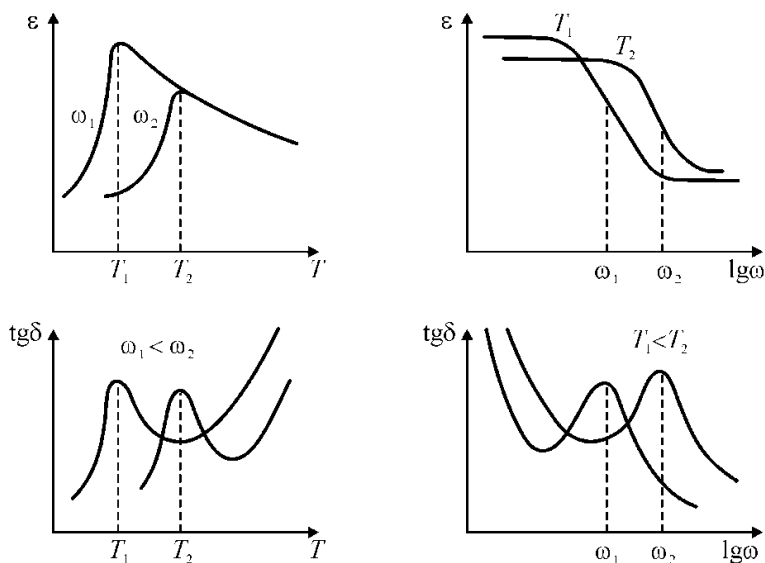


Рис. 1.19. Залежність  $\epsilon$  і  $\text{tg}\delta$  від температури і частоти в діелектриках з тепловою поляризацією й електропровідністю

Для розрахунку величини потенціального бар'єра  $U$  досить визначити температури  $T_1$  і  $T_2$  на частотах  $\omega_1$  і  $\omega_2$ , за яких спостерігаються максимуми  $\text{tg}\delta(T)$ . Ці максимуми спостерігаються за умови  $\omega_1\tau_1 = \omega_2\tau_2$ .

Підставляючи в цю рівність значення  $\tau_1$  і  $\tau_2$ , маємо

$$\frac{e^{\frac{U}{kT_1}}}{e^{\frac{U}{kT_2}}} = \frac{\omega_2}{\omega_1},$$

звідки для величини потенціального бар'єра отримуємо такий вираз:

$$U = \frac{kT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{\omega_2}{\omega_1}. \quad (1.22)$$

Теорія релаксаційної поляризації добре підтверджується експериментально.

**Діелектричні втрати у разі пружної поляризації.** Коли електричне поле пружно зміщує електрони в атомі, іони в кристалі або жорстко зв'язані диполі, виникає пружна сила, пропорційна зміщенню частинок з рівноважного стану. Ці частинки можуть спричиняти коливання навколо нового рівноважного стану. Тому динамічні властивості пружної поляризації описуються рівнянням гармонічного осцилятора, у якому діелектричні втрати враховують введенням коефіцієнта затухання (табл. 1.3).

Дисперсія  $\epsilon$  за пружної поляризації характеризується формулою Лоренца:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon' - i\epsilon'' = \epsilon(\infty) + \frac{\epsilon(0) - \epsilon(\infty)}{1 - (\omega/\omega_0)^2 + i\Gamma(\omega/\omega_0)}. \quad (1.23)$$

Тут  $\omega_0 = \sqrt{c/m}$  – власна частота осцилятора, де  $c$  – пружна стала;  $m$  – маса коливного заряду  $q$ ;  $\epsilon_{\text{осц}} = \epsilon(0) - \epsilon(\infty) = nq^2/\epsilon_0 c$  – діелектричний внесок  $n$  осциляторів;  $\Gamma = \lambda/\omega_0$  – відносне затухання, де  $\lambda$  – константа «тертя», зумовлена механізмами розсіювання.

Розрахункові параметри для вираження діелектричного поглинання «осциляторного типу» та дисперсії  $\epsilon$  показано в табл. 1.3, а частотні залежності  $\epsilon'$  і  $\epsilon''$  загасального осцилятора – на рис. 1.20.

Значення коефіцієнта втрат  $\epsilon''(\omega)$  завжди додатне, тоді, як величина  $\epsilon'$  може бути як додатною, так і від'ємною. За низької частоти (якщо  $\omega \ll \omega_0$ ) як  $\epsilon'$ , так і  $\epsilon''$  зростають з підвищенням частоти і в разі  $\omega \approx \omega_0$  мають максимум.

Із підвищенням частоти надалі залежності  $\epsilon'$  і  $\epsilon''$  розрізняються. Після досягнення свого максимального значення величина  $\epsilon'$  різко зменшується і коли частота  $\omega = \omega_2$ , стає мінімальною (рис. 1.20, а). Потім  $\epsilon'(\omega)$  знову зростає з підвищенням частоти, і за високої частоти ( $\omega \rightarrow \infty$ ) досягає насичення:  $\epsilon' \rightarrow \epsilon(\infty)$ . Для пружної іонної поляризації кристалів  $\epsilon(\infty) = \epsilon_{\text{опт}}$ , тобто є оптичним внеском електронної поляризації.

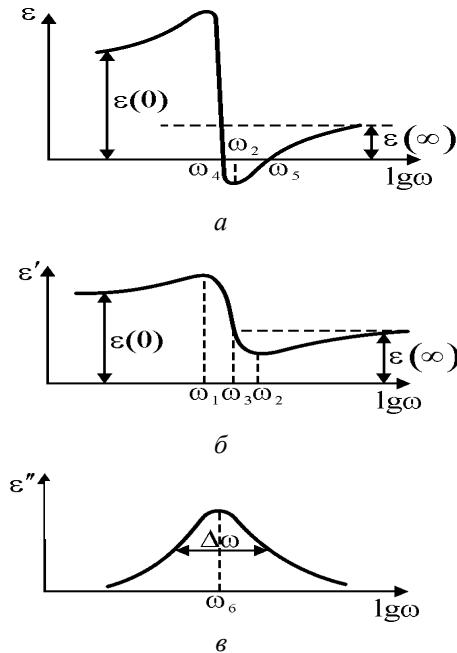


Рис. 1.20. Частотні залежності  $\epsilon'$  за різних затухань (а, б) та коефіцієнта втрат  $\epsilon''$  (в) для діелектрика з резонансною поляризацією за різних параметрів еквівалентного осцилятора

Для частот, що визначають максимум і мінімум  $\epsilon'(\omega)$ , можна отримати формулу  $\omega_{1,2} = \omega_0 \sqrt{1 \pm \Gamma}$ . Коли згасання мале ( $\Gamma \ll 1$ ), стає справедливим наближення  $\omega_{1,2} = \omega_0 \sqrt{1 \pm \Gamma/2}$ . Максимальні і мінімальні значення діелектричної проникності за частот  $\omega_1$  і  $\omega_2$  відповідно дорівнюють:

$$\epsilon_{\max} = \epsilon(\infty) + \frac{\epsilon(0) - \epsilon(\infty)}{(2 - \Gamma)\Gamma}, \quad \epsilon_{\min} = \epsilon(\infty) - \frac{\epsilon(0) - \epsilon(\infty)}{(2 + \Gamma)\Gamma}.$$

Діелектричний внесок від резонансної поляризації  $\epsilon(0) - \epsilon(\infty)$  стає нульовим, коли частота змінного електричного поля дорівнює власній частоті осцилятора  $\omega_0$ . На рис. 1.20, б цю частоту позначено:  $\omega_3 = \omega_0$ . Може виявитися, що в деякому діапазоні частот  $\omega_4 < \omega < \omega_5$  величина  $\epsilon'(\omega) < 0$ ; цьому сприяють велика діелектрична сила осцилятора й мале згасання коливань.

На частотній залежності  $\epsilon''$ , як видно на рис. 1.20, б, спостерігається максимум за частоти  $\omega_6$  в околі резонансної дисперсії. Якщо згасання досить мале, то  $\omega_6 \approx \omega_0 \approx \omega_3$ . Півширину спектральної лінії визначають за різницею частот на рівні  $\epsilon''/2$ . У разі невеликого згасання  $\epsilon_{\max} \approx [\epsilon(0) - \epsilon(\infty)]/\Gamma$ , і півширину визначають відносним згасанням  $\Delta\omega/\omega = \Gamma$ . Спектральні дослідження зазвичай забезпечують частотну залежність коефіцієнта втрат  $\epsilon''(\omega)$ . Частота  $\omega_6$ , за якої справджується цей максимум, і півширина кривої  $\epsilon''(\omega)$  дозволяють визначити основні параметри  $\omega_0$  і  $\Gamma$  осциляторної моделі дисперсії. Але наведені співвідношення справедливі тільки, якщо  $\Gamma \ll 1$ .

Тангенс кута діелектричних втрат у разі резонансної поляризації незручна характеристика, оскільки зі зміною знака  $\epsilon'(\omega)$  він також змінює знак, а в точках нулів цієї функції  $\text{tg}\delta$  стає нескінченним. Тому діелектричне поглинання за резонансної дисперсії  $\epsilon$  описують коефіцієнтом втрат  $\epsilon''(\omega)$ . Однак для дослідження діелектричних утрат окремо від резонансної дисперсії (якщо  $\omega \ll \omega_0$ ) параметр  $\text{tg}\delta$  може виявитись зручним для застосування.

У величину  $\text{tg}\delta$  роблять внесок різні процеси розсіювання; значущість обчислення цих внесків виявляється під час досліджен-

ня й розроблення надвисокочастотних діелектриків з низькими втратами. Електричне поле високої частоти діє на розміщені поблизу іони (позитивні й негативні). Ці іони зміщуються в протилежних напрямках, збуджуючи в такий спосіб поперечні оптичні (поляризаційні) коливання. Розсіювання енергії цих коливань стимулюється різними механізмами. До втрат передусім призводять будь-які дефекти кристалічної структури (дислокації, іонні вакансії, надлишкові в кристалі іони, межі зерен-кристалітів). Ці дефекти й інші малорухомі (статичні) деформації ґратки зумовлюють *двофонову* взаємодію – розсіювання оптичних фононів на статичних полях деформацій. Це – основний механізм надвисокочастотних втрат у реальних іонних кристалах зі структурними дефектами. Однак це далеко не єдиний механізм високочастотних втрат: діелектричне поглинання можливе і в ідеальних кристалах через різні фононононі взаємодії. Ці взаємодії зумовлені ангармонізмом коливань кристалічної ґратки. Залежно від конкретної структури кристала, його симетрії і температури можуть переважати *трифонові* або *чотирифонові* процеси.

Трифонові взаємодії виникають у разі «кубічної ангармонічності» коливань: два фонони – по одному з двох різних оптичних мод коливання – породжують фонон у третій (акустичній) моді або один з оптичних фононів розпадається на два акустичні. Зазвичай, поперечна низькочастотна мода коливань взаємодіє з двома високочастотними модами, що належать до одного поляризаційного механізму.

## Резюме

П'єзоелектрики можуть мати різну структуру – кристали, кераміка, текстири. Найважливішою властивістю п'єзоелектриків є їх здатність до електромеханічного перетворення енергії. Тому з різноманітних фізичних властивостей для фізики п'єзоелектриків необхідно виділити, по-перше, їх **електричні властивості**.

1. Вплив на п'єзоелектрики різних полів, механічних сил, температури й опромінювань змінює їх електричні властивості, зумовлюючи багато ефектів, спричинених явищем електричної поляризації.

Тому найважливішим з електричних властивостей діелектриків є їх **поляризація**.

2. Найважливіша характеристика поляризації діелектриків – **діелектрична проникність  $\epsilon$** . У кристалах і текстурах необхідно враховувати, що  $\epsilon_{ij}$  є симетричним тензором другого рангу, і тому внаслідок анізотропії діелектрика значення діелектричної проникності можуть значно відрізнятися в різних напрямках.

3. Для опису поляризації діелектриків у макроскопічній теорії уводиться вектор поляризованості **P**, що чисельно дорівнює електричному моменту одиничного об'єму діелектрика і напрямлений відповідно до особливостей симетрії діелектрика і напрямку електричного поля в діелектрику **E**. В ізотропному діелектрику вектори **P** і **E** колінеарні.

4. Макроскопічне електричне поле в діелектрику в  $\epsilon$  раз менше, ніж у вакуумі, оскільки воно створюється тільки «вільним» зарядом на електродах – не скомпенсованим виниклою поляризацією, що зв'яже частину повного електричного заряду. Тому уводиться вектор електричної індукції **D**, що характеризує повний заряд на електродах.

5. Вектори **P**, **D** і **E** пов'язані простим співвідношенням, яке можна отримати в макроскопічній електродинаміці усередненням рівнянь Максвелла за фізично нескінченно малим об'ємом і часовим інтервалом. У результаті можуть бути отримані рівняння Максвелла у речовині. Для більшості п'єзоелектриків ці рівняння спрощуються припущенням про те, що в них відносна магнітна проникність  $\mu = 1$ . З рівнянь Максвелла можна знайти енергію поляризації діелектрика в електричному полі.

6. Індукований електричним полем поляризований стан діелектрика можна описати декількома механізмами пружної, теплової й об'ємнозарядної поляризації, за яких виникає зсув електронів, іонів або диполів.

7. Пружна (деформаційна) поляризація слабо залежить від температури, а також є найменш інерційним видом поляризації, і тому вона зумовлює високочастотні й оптичні властивості діелектриків.

8. Механізми теплової (релаксаційної) поляризації зумовлені, головним чином, структурними дефектами діелектриків і приводять

до дисперсії  $\epsilon$  та діелектричних втрат на низьких частотах і радіочастотах.

9. Не всі можливі види поляризації однаково часто трапляються в реальних п'єзоелектриках і відіграють однакову роль. Більш того, не можна розглядати різні механізми поляризації зовсім незалежно один від одного – навпаки, розглянуті елементарні механізми можуть впливати один на одного, і лише для спрощення їх вивчають як незалежні. Проте у багатьох випадках такий аналіз є досить точним наближенням.

10. Діелектричні втрати становлять собою ту частину електричної енергії, що переходить у теплоту. Для кількісного опису діелектричних втрат використовуються такі параметри: тангенс кута діелектричних втрат  $\text{tg}\delta$ , коефіцієнт втрат  $\epsilon\text{tg}\delta$  і питома потужність втрат  $p$ .

11. Частотна і температурна залежність діелектричних втрат визначається особливостями фізичних механізмів, що зумовлюють дисипацію електричної енергії в діелектрику. Основними з цих механізмів є провідність та запізнювання теплової поляризації.

12. Частотну залежність діелектричного поглинання зручно описувати **комплексною діелектричною проникністю**  $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$ . Запізнювання поляризації приводить не тільки до частотного максимуму втрат, але й до дисперсії  $\epsilon^*$ . У випадку теплової поляризації частотна залежність  $\epsilon^*$  описується релаксацийним рівнянням Дебая, а для пружної поляризації – резонансним рівнянням дисперсії Друде-Лоренца.

13. Релаксацийна дисперсія характеризується поступовим зниженням  $\epsilon'$  з підвищенням частоти для всього спектра (тобто  $d\epsilon'/d\omega < 0$ ). Резонансна дисперсія має ділянки (або ділянку) спектра, на яких  $d\epsilon'/d\omega > 0$ .

### Контрольні запитання до підрозділу 1.1.

1. Розкрити поняття «п'єзоелектрики та їх застосування».
2. Як працюють п'єзоелектричні демпфери, перетворювачі, світлофори, нанопристрої тощо?
3. Пояснити механізм електроіндукції та *електричної* поляризації.

4. Які значення коефіцієнтів запасу міцності для різних механізмів.
5. Розкрити поняття про центросиметричні та нецентросиметричні структури.
6. Пояснити поняття «прямий» п'єзоефект і механічно індуковані електричні заряди.
7. Як відрізнити прямий, обернений та п'єзоелектричний ефекти.
8. Чим відрізняється електрострикція, від п'єзоефекту?
9. Пояснить ефекти у п'єзоелектриках, визначені за системою «вплив  $\Rightarrow$  матеріал  $\Rightarrow$  відгук».
10. Дати класифікацію технічних застосувань п'єзоефекту.
11. Навести приклади механічних, електричних та електромеханічних властивостей п'єзоелектриків.
12. Що називають мікроелектромеханічними системами?
13. Як використовують п'єзоефект у п'єзоелектроніці, акустоелектроніці, акустооптиці і МЕМС?
14. Навести основні електричні властивості п'єзоелектриків.
15. Пояснити, як в діелектрику індукується електричний момент.
16. Які розмірності напруженості електричного поля, діелектричної сприйнятливості, діелектричної проникності та електричної індукції?
17. Дати пояснення діелектричної нелінійності та центросиметричної структури діелектриків.
18. Діелектрична анізотропія кристалів і анізотропія діелектричної проникності у вигляді еліпсоїда.
19. Привести мікроскопічні уявлення про механізми поляризації діелектриків.
20. Який механізм поляризації називають пружним або поляризацією зміщення?
21. Дати пояснення основних фізичних механізмів електронної пружної поляризації.
22. Розкрити механізм дипольної пружної поляризації.
23. Теплова, електронна теплова і міграційна поляризація.
24. Розкрити механізм іонної теплової поляризації.
25. Пояснити дипольну теплову поляризацію в кристалах і текстах на прикладах.



26. Чим відрізняються пружна, теплова, міграційна, електромеханічна та електрокалорична поляризація?
27. Пояснити різницю між гомеоплярними (атомними), молекулярними, іонними і полярними кристалами.
28. Динамічні властивості пружної і теплової поляризації.
29. Що характеризує пружну іонну поляризацію?
30. Чому, чим більша розбіжність  $\omega_{LO}$  і  $\omega_{TO}$ , тим вищий діелектричний внесок іонної пружної інфрачервоної поляризації?
31. Дати класифікацію різних внесків у діелектричну проникність іонних кристалів.
32. У чому причина динаміки теплової поляризації та привести рівняння Дебая?
33. Розповісти про дисперсію діелектричної проникності в діелектриках з тепловими механізмами поляризації.
34. Механізми діелектричних втрат в п'єзоелектриках.
35. Привести класифікацію мікроскопічних механізмів втрат.
36. Розповісти про діелектричні втрати за теплової поляризації.
37. Чим зумовлена температурна залежність комплексної діелектричної проникності для діелектрика з механізмом поляризації?
38. Розповісти про діелектричні втрати в разі пружної поляризації.
39. Як залежить пружна (деформаційна) поляризація від температури?

## 1.2. Механічні властивості кристалів і текстур

### 1.2.1. Тензор механічних напружень

Пружні властивості для п'єзоелектриків так само значущі, як і електричні. Вивчаючи пружні властивості, можна не враховувати атомної (дискретної) структури кристала, обмежившись розглядом кристала як суцільного однорідного середовища (*континуальне наближення*). Цей підхід цілком виправданий до частоти  $\sim 10^{12}$  Гц, що набагато вища від частот п'єзоелектричних пристроїв, застосовуваних переважно в електроніці (до  $5 \cdot 10^{10}$  Гц).

Уявлення про **тензор механічних напружень** для структур різної розмірності можна отримати з розгляду рис. 1.21.

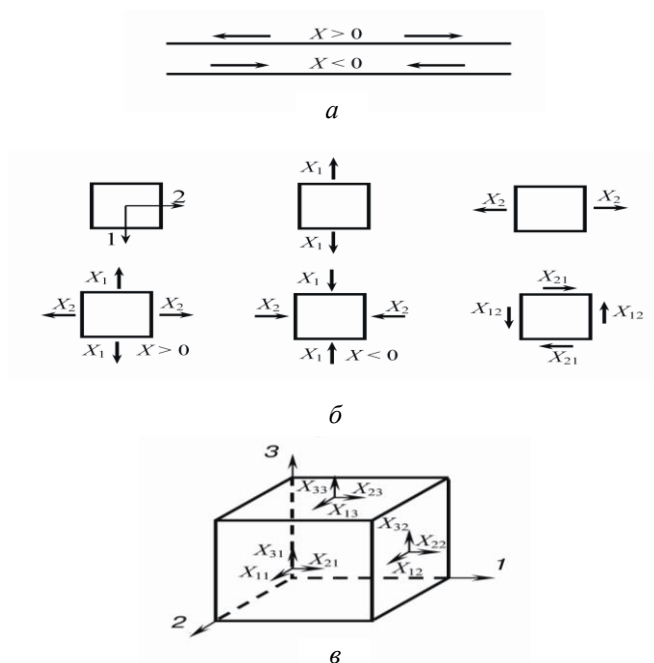


Рис. 1.21. Однорідні механічні напруження в твердому тілі:  
а – одновимірна модель; б – двовимірна модель;  
в – тривимірна модель

Спочатку доцільно розглянути *одновимірну* структуру, потім двовимірну і, нарешті, тривимірну. Однорідний протяжний пружний стрижень (одновимірний кристал), на який діє механічне напруження, показано на рис. 1.21, *а*. Механічне напруження – не вектор і тому позначається *парою* стрілок, однакових за величиною і протилежних за напрямом. Тому механічне *напруження*, на відміну від вектора-сили, не спонукає до механічного руху, і стрижень залишається нерухомим. Напруження прагне або розтягнути стрижень ( $X > 0$ ), або стиснути його ( $X < 0$ ). Однак одиниця виміру одновимірного напруження пов'язана з одиницею сили:  $X = \text{Н/м}^2$  (ньютон).

Одновимірна модель – це не тільки ідеалізація, використовувана тут для спрощення розгляду. Сучасні активні діелектричні матеріали часто застосовують у вигляді «квазіодновимірних» протяжних маленьких кристаликів-кристалітів. Застосовувані в техніці п'єзо-електричні *композити* часто містять у собі орієнтовані п'єзо-електричні стрижні підвищеної жорсткості (кристалічні або керамічні). Отже, «квазіодновимірний» розгляд напруження (рис. 1.21, *а*) має не тільки теоретичне, але і практичне значення. Як видно з рис. 1.21, задавати механічні напруження у цьому разі не складно.

У *двовимірному* кристалі характер напружень дещо ширший. Напруження *стискання-розтягання* на рис. 1.21, *б* показано як *незалежні* – уздовж двох взаємно перпендикулярних осей (в загальному випадку напруження стискання-розтягання можна розкласти на компоненти по цих осях). Крім того, можуть виникати й особливі *зсувні* напруження – парні сили  $X_{12}$  і  $X_{21}$ . З умов *рівноваги* (якщо припустити, що переміщення й обертання «квазідвовимірного» кристала не відбувається) впливає рівність:  $X_{12} = X_{21}$ .

У *плоскій (планарній)* моделі одиниця механічних напружень залишається такою ж:  $[X] = \text{Н/м}^2$ . Розгляд двовимірного кристала або текстури, як і одновимірного об'єкту, важливий не тільки для теорії, але й для практики, оскільки відповідає уявленням про реальні п'єзоелектричні елементи – *плівки*. П'єзоелектричні плівки застосовують для збудження гіперзвукових надвисокочастотних хвиль у кристалах, а також у численних технічних пристроях на *поверхневих акустичних хвилях*. П'єзоелектричні плівки отримують здебільшого методами термічного осадження на підкладки (звичайно на силіцій, захищений оксидом силіцію) за досить високих температур. У результаті плівки, охолодившись до робочих температур, стають *механічно*

напруженими, оскільки температурні коефіцієнти підкладки й п'єзоелектрика розрізняються. Проте ці плівки широко застосовують в акустоелектроніці.

На практиці найчастіше використовують об'ємні (*тривимірні*) п'єзоелектричні кристали й текстури. Механічне напруження й у цьому разі визначається силою, прикладеною до одиночної площі, і має розмірність  $[X] = \text{Н/м}^2 = \text{Па}$  (паскаль). Теоретичний розгляд припускає, що напруження однорідні (однакові в будь-якій точці кристала). Компоненти цих напружень (сили, що діють на протилежні грані куба) зрівноважують одна одну. *Нормальні компоненти* механічних напружень позначають однаковими індексами:  $X_{11}, X_{22}, X_{33}$ . Вони діють уздовж нормалі до поверхні грані куба. Очевидно, що й на протилежні грані діють такі самі напруження (на рис. 1.20, в їх не показано). Наприклад, якщо напруження типу  $X_{33}$  прагне розтягнути куб уздовж осі 3, то й на протилежну грань куба діє таке напруження  $[X_{33}]$ , яке спрямовано протилежно і зрівноважує  $X_{33}$ , як то показане на рис. 1.21, в.

Крім напружень, спрямованих по нормалі до грані, можливі також *зсувні напруження*, спрямовані по дотичній до граней розглянутого куба. Це  $X_{13}$  і  $X_{23}$  на верхній грані куба (рис. 1.21, в), компоненти  $X_{31}$  і  $X_{21}$  на передній грані та  $X_{12}$  і  $X_{32}$  на правій грані куба. Ці напруження також зрівноважені, щоб не виникали обертальні моменти (за умовами розгляду моделі). Ці компоненти механічних напружень утворюють **тензор другого рангу**  $X_{mn}$  (як і тензор діелектричної проникності).

Однак цей тензор за своєю фізичною суттю відрізняється від тензорів  $\epsilon_{mn}$ ,  $\mu_{mn}$  і  $\sigma_{mn}$ , структура яких узгоджується із внутрішньою симетрією кристала. Тензори діелектричної і магнітної проникності, як і тензор електропровідності – це **матеріальні тензори**, у той час, як тензор механічних напружень – **польовий тензор**, що фактично характеризує структуру сил, прикладених до кристала ззовні.

Оскільки зсувні напруження не створюють механічних моментів, то  $X_{mn} = X_{nm}$ , тобто тензор напружень, можна виразити симетричною матрицею

$$X_{mn} = \begin{bmatrix} X_{11} & X_{12} & X_{13} \\ X_{21} & X_{22} & X_{23} \\ X_{31} & X_{32} & X_{33} \end{bmatrix}.$$

Як і тензор  $\epsilon_{mn}$ , цей тензор характеризується поверхнею другого порядку

$$X_{11}x^2 + X_{33}y^2 + X_{33}z^2 = 1,$$

де  $X_{11}$ ,  $X_{22}$  і  $X_{33}$  – компоненти матриці, зведеної до діагонального вигляду. Однак залежно від знаків  $X_{mn}$  ця поверхня може бути не тільки еліпсоїдом, але й уявним еліпсоїдом або гіперболоїдом, у той час, як характеристична поверхня матеріальних тензорів  $\epsilon_{mn}$ ,  $\mu_{mn}$  та  $\sigma_{mn}$  – завжди еліпсоїди.

Якщо всі компоненти тензора  $X_{ij}$  зведено до головних осей, слід розглянути важливі та прості приклади (рис. 1.22):

Лінійно-напружений стан (одноосьове напруження), матрицю якого зображено на рис. 1.22, а. Прикладом може служити також рис. 1.22, а, на якому показано розтягування однорідного стрижня.

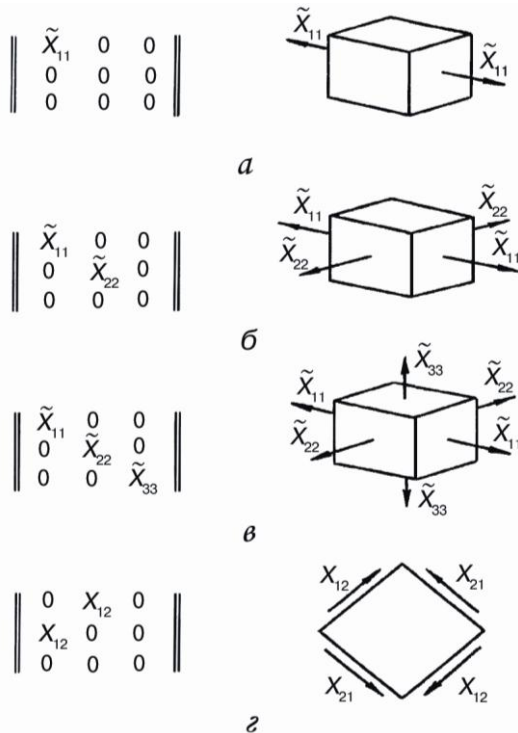


Рис. 1.22. Матричний запис тензора напруги з геометричними поясненнями компонентів

Плоско-напружений стан (двохосьове напруження). Приклад і відповідну матрицю показано на рис. 1.22, б.

Об'ємно-напружений стан (тривісне напруження). Матрицю  $X_{mn}$  і приклад показано на рис. 1.22, в.

Гідростатичний тиск, за якого  $X_{11} = X_{22} = X_{33} = -p$ , де  $p$  – питоми тиск. Приклад цього випадку й відповідна матриця аналогічні рис. 1.22, в, але напрями  $X_{mn}$  у разі гідростатичного впливу протилежні показаним на цьому рисунку й усі компоненти напруження однакові.

Напруження чистого зсуву показано на рис. 1.22, г; вісь зсуву перпендикулярна до площини цього рисунка.

### 1.2.2. Тензор механічних деформацій

У кристалі під дією механічних напружень відбувається **механічна деформація**. Розгляд деформацій також доцільно почати з **одновимірної моделі** (рис. 1.23). На пружному стрижні  $OB$  вибирають початок координат  $O$ , відрізок  $OA$  довжиною  $a$  й малий відрізок  $AB$  довжиною  $\Delta a$ . Коли на стрижень діє механічне напруження, він однорідно розтягується (рис. 1.23). Відрізок  $OA$  набуває нової довжини  $a + u$ , а малий відрізок  $\Delta a$  – збільшення  $\Delta u$ . Відносну деформацію у будь-якій точці стрижня визначають як граничну:

$$x = \lim(\Delta u / \Delta a) = du / da;$$

$$\Delta a \rightarrow 0.$$

Таким чином, деформація **безрозмірна**. У деяких кристалах під дією збільшуваних напружень перед механічним руйнуванням кристала деформація може досягати значень  $x \sim 10^{-2} - 10^{-1}$ . В п'єзоелектриках під дією електричного поля, що зростає аж до поля електричного пробоя, деформація може досягати  $x \sim 10^{-3} - 10^{-4}$ .

В одновимірній моделі **лінійна деформація** може бути як деформацією **розтягування**  $x > 0$ , так і деформацією **стискування**  $x < 0$ .

Далі на рис. 1.23 розглянуто **двовимірну модель**, застосовну, наприклад, для дослідження **плівкових** мікроелектронних приладів. Так само, як і в лінійній моделі, передбачається, що деформація плівки однорідна по всій її площині. Це означає, що після деформації прямі лінії залишаються прямими (не згинаються), а паралельні

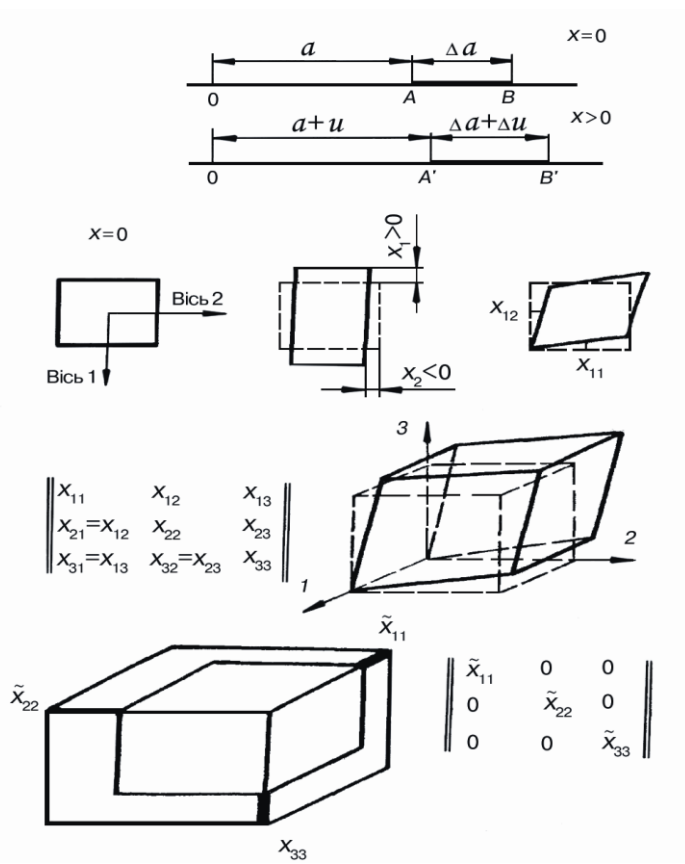


Рис. 1.23. Однорідні механічні деформації у твердому тілі: одновимірна, двовимірна і тривимірна моделі

лінії – паралельними: вони однаково подовжуються (або коротшають). З розглянутої плоскої моделі видно, що, крім *лінійної* деформації (наприклад,  $x_1$  і  $x_2$ ), можлива й *кутова* деформація:  $x_{12}$  і  $x_{21}$ . Можна показати, що *компоненти деформацій утворюють тензор другого рангу*  $x_{mn}$ , де  $m, n = 1, 2$ . Матриця тензора

$$x_{mn} = \begin{bmatrix} x_{11} & x_{12} \\ x_{21} & x_{22} \end{bmatrix}.$$

**симетрична** відносно головної діагоналі:  $x_{12} = x_{21}$ . Симетричні компоненти матриці визначають *зсувну* деформацію, у той час, як компоненти  $x_{11}$  і  $x_{22}$  являють собою деформацію *стискання–розтягування*.

Загальний випадок – **тривимірна деформація**, що найбільш значуща для вивчення п’єзоефекту. Її теж показано на рис. 1.23. Тензор  $x_{mn}$ , так само як і тензор механічних напружень, симетричний відносно головної діагоналі. Діагональні компоненти цього тензора  $x_{mn}$  ( $m = n$ ) означають деформацію *розтягування–стискання*, у той час, як недіагональні члени тензора  $x_{mn}$  ( $m \neq n$ ) характеризують різні *зсувні* деформації.

Аналогічно тензорів напружень симетричний тензор  $x_{mn}$  можна подати поверхнею другого порядку:

$$x_{11}x^2 + x_{22}y^2 + x_{33}z^2 = 1,$$

яка в разі позитивних коефіцієнтів  $x_{mn}$  є еліпсоїдом. Зведenu до головної діагоналі матрицю  $x_{mn}$  і відповідний їй елементарний куб деформацій з ребрами, паралельними трьом головним осям кристала, також показано на рис. 1.23. Головні осі відповідають трьом взаємно перпендикулярним напрямам в елементарній ділянці кристала.

### 1.2.3. Пружна жорсткість і пружна піддатливість

Прикладені ззовні механічні напруження  $X$  пружно й обернено змінюють форму кристала – відбувається його деформація  $x$ . За невеликої деформації виконується лінійна залежність:

$$x = sX,$$

де  $s$  – **пружна піддатливість**. Це співвідношення називають законом Гука: деформація  $x$  зростає (або зменшується) прямо пропорційно прикладеному механічному напруженню  $X$ . Зміни деформації й механічного напруження взаємно обумовлені, тому закон Гука можна записати у вигляді:

$$X = cx,$$

де  $c$  – **пружна жорсткість**, названа також **модулем Юнга**.

Оскільки деформація безрозмірна, а одиниця виміру механічного напруження –  $\text{Н/м}^2$ , то така сама одиниця зберігається і для пружної



жорсткості:  $[c] = \text{Н/м}^2 = \text{Па}$  (паскаль). Пружну піддатливість визначають відповідно як  $s = \text{Па}^{-1}$ . Для  $c$  і  $X$  іноді використовують й інші (позасистемні) одиниці: 1 кілобар =  $10^8$  Па, 1 дин/см<sup>2</sup> = 0,1 Па. Через малість одиниці «паскаль» часто застосовують *гігапаскаль*, що дорівнює  $10^9$  Па.

Оскільки  $x_{mn}$  та  $X_{mn}$  – тензори другого рангу, то в анізотропних кристалах або текстурах можна очікувати, що кожна з дев'яти компонентів деформацій  $x_{kp}$  може бути індукованою дев'ятьма компонентами тензора напруження  $X_{kp}$ :

$$x_{mn} = s_{mnkp} X_{kp}. \quad (1.24)$$

У тензорному поданні  $x_{mn}$  мають на увазі дев'ять рівнянь, права частина яких має по дев'ять членів. Перше з цих рівнянь:

$$x_{11} = s_{1111}X_{11} + s_{1112}X_{12} + s_{1113}X_{13} + s_{1121}X_{21} + s_{1122}X_{22} + \\ + s_{1123}X_{23} + s_{1131}X_{31} + s_{1132}X_{32} + s_{1133}X_{33}.$$

Очевидно, що тензор пружної піддатливості, як і тензор пружної жорсткості, є **тензором четвертого рангу** і має  $3^4 = 81$  компоненту. Насправді ж *незалежних* компонент цього тензора набагато менше, тому і тензор напружень, і тензор деформацій *симетричні* і містять навіть в самому загальному випадку не по дев'ять, а по шість компонент. Відповідно і тензор  $s_{mnkp}$ , і тензор  $c_{mnkp}$  симетричні за двома першими і двома останніми індексами:

$$s_{mnkp} = s_{kpnm} = s_{mnpk} = s_{nmkp}.$$

Отже, ці тензори містять не більше ніж по 36 незалежних компонент. У свою чергу, і тензор, що складається із  $6 \times 6 = 36$  компонент, теж *симетричний* відносно головної діагоналі відповідної матриці. Тому кожен кристал, зокрема й той, який має найнижчу категорію симетрії, містить не більше, ніж 21 незалежну компоненту тензорів пружних піддатливості й жорсткості.

Для скорочення запису рівняння (1.24) виражають не у вигляді тензора  $s_{mnkp}$ , де  $m, n, k, p = 1, 2, 3$ , а в матричній формі  $s_{ij}$ , де  $i, j = 1, 2, \dots, 6$ . Спосіб переходу від одного запису до іншого, а також загальну матрицю пружних жорсткостей наведено в табл. 1.4.

Таблиця 1.4.

**Заміна тензорних індексів на матричні**

Тензорні індекси $m, n$ або $k, p$	11	22	33	23 і 32	31 і 13	12 і 21
Матричні індекси $i$ або $j$	1	2	3	4	5	6

У табл. 1.4:

$$\begin{aligned}
 s_{mnp} &= s_{ij} & (i = j = 1, 2, 3); \\
 2s_{mnp} &= s_{ij} & (i \text{ або } j = 4, 5, 6); \\
 4s_{mnp} &= s_{ij} & (i = j = 4, 5, 6).
 \end{aligned}$$

Знаючи всі компоненти одного з тензорів, наприклад тензора пружної жорсткості, можна розрахувати компоненти оберненого тензора (у цьому разі тензора пружної піддатливості):

$$s_{ij} = (-1)^{i+j} \Delta c_{ij} / |c_{ij}|, \quad (1.25)$$

де  $|c_{ij}|$  – визначник матриці;  $\Delta c_{ij}$  – мінор цієї матриці без  $i$ -рядка та  $j$ -стовпця (табл. 1.5).

Для розрахунків, пов'язаних з дослідженням і практичним застосуванням п'єзоефекту, значущими є деякі інші пружні параметри кристала або текстури (крім компонентів тензорів пружної піддатливості й жорсткості). Ці параметри можна розраховувати за допомогою відомих  $c_{ij}$  або  $s_{ij}$ .

**Густина пружної енергії**  $W$  деформованого (або напруженого) кристала можна визначити з виразу для елементарної механічної роботи, вчиненої силами  $X$  за деформації  $x$ :  $dW = Xdx$ . Проінтегрувавши цей вираз, можна отримати

$$W = -\frac{1}{2} xX.$$

Таблиця 1.5

**Таблиця матричних компонент пружної жорсткості**

Напруженість	Деформації					
	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_4$	$x_5$	$x_6$
$X_1$	$c_{11}$	$c_{12}$	$c_{13}$	$c_{14}$	$c_{15}$	$c_{16}$
$X_2$	$c_{21}$	$c_{22}$	$c_{23}$	$c_{24}$	$c_{25}$	$c_{26}$
$X_3$	$c_{31}$	$c_{32}$	$c_{33}$	$c_{34}$	$c_{35}$	$c_{36}$
$X_4$	$c_{41}$	$c_{42}$	$c_{43}$	$c_{44}$	$c_{45}$	$c_{46}$
$X_5$	$c_{51}$	$c_{52}$	$c_{53}$	$c_{54}$	$c_{55}$	$c_{56}$
$X_6$	$c_{61}$	$c_{62}$	$c_{63}$	$c_{64}$	$c_{65}$	$c_{66}$

Залежно від того або іншого завдання та з використанням закону Гука в двох формах:  $x = sX$  або  $X = cx$ , можна одержати рівняння для густини пружної енергії:

$$W_{\text{пр}} = \frac{1}{2} cx^2 = \frac{1}{2} sX^2. \quad (1.26)$$

**Об'ємна стискальність**  $\langle s \rangle$  – це значущий параметр для оцінювання властивостей п'єзоелектриків, наприклад, для їх застосування як випромінювачів або приймачів пружних хвиль. Стискальність характеризує залежність відносної зміни об'єму  $\Delta V$  кристала або текстури під дією всебічного (гідростатичного) тиску  $p$ :  $\Delta V = -ps$ . Параметр  $\langle s \rangle$  утворюється як інваріант тензора пружної піддатливості:

$$\langle s \rangle = s_{11} + s_{22} + s_{33} + 2(s_{12} + s_{13} + s_{31}).$$

Для кубічних кристалів та ізотропних твердих тіл стискальність

$$\langle s \rangle = 3(s_{11} + 2s_{12}).$$

**Об'ємний модуль**  $K$  уводять як параметр, обернений стискальності. Його можна визначити й через тензор пружної жорсткості. Для кубічних кристалів  $K = (c_{11} + 2c_{12})/3$ . Об'ємний модуль пружності характеризує здатність матеріалу чинити опір зміні його обсягу. Цей важливий параметр називають також **модулем об'ємного тиску**. Модуль  $K$  характеризує здатність об'єкта змінювати свій об'єм (що не супроводжується зміною форми) під впливом всебічного нормально спрямованого напруження, однакового в усіх напрямках (таке виникає, наприклад, в умовах гідростатичного тиску). Модуль  $K$  дорівнює відношенню величини об'ємного напруження до величини відносного об'ємного стиснення. Слід зазначити, що модуль об'ємної пружності невязкої рідини відмінний від нуля, а для нестисливої рідини – нескінченний).

Для характеристики пружних властивостей матеріалу часто використовується **коефіцієнт Пуассона**  $\nu$ . При додатку до тіла розтягуючого зусилля воно починає поздовжньо *розтягуватись*. При цьому (у величезній більшості випадків) поперечний переріз матеріалу *зменшується*. Коефіцієнт Пуассона показує, як змінюється поперечний переріз деформованого тіла при його розтяганні (або стисненні). Величина його дорівнює відношенню відносного поперечного перерізу стиснення  $e'$  (у разі одностороннього розтягнення) до відносного поздовжнього подовженню  $e$ , тобто  $\nu = |e'|/e$ . У разі абсолютно крихкого

матеріалу коефіцієнт Пуассона дорівнює 0, а для абсолютно пружного матеріалу 0,5. Для більшості сталей цей коефіцієнт лежить в районі 0,3, для гуми він приблизно дорівнює 0,5. (Вимірюється у відносних одиницях: мм/мм, м/м).

*Примітка.* Існують матеріали (переважно полімери), у яких коефіцієнт Пуассона негативний; такі матеріали називають ауксетіками. Це означає, що при прикладанні розтягуючого зусилля поперечний переріз тіла збільшується.

Для високосиметричних кристалів і ізотропних твердих тіл використовуються й інші характеристики пружності.

**Модуль зсуву** або *модуль жорсткості* (що позначається як  $G$  або  $\mu$ ) характеризує *напружений стан чистого зсуву*, тобто, здатність матеріалу чинити *опір зміні форми* в умовах збереження його об'єму. Модуль зсуву визначається як відношення напруги зсуву до деформації зсуву, що визначається як зміна прямого кута між площинами, за якими діють дотичні напруження, прикладені до двох взаємно ортогональних площинок. Модуль зсуву є однією зі складових явища в'язкості.

**Модуль Юнга** ( $E$ ) характеризує опір матеріалу розтягуванню (або стиску) під час пружної деформації, або властивість об'єкта деформуватися вздовж осі при дії сили *вздовж цієї ж осі*; визначається як відношення напруги до подовження. Для кубічних кристалів  $E$  дорівнює кожній з трьох перших діагональних компонент пружною жорсткості (які однакові, як то видно з таблиці на рис. 1.24:  $E = c_{11} = c_{22} = c_{33}$ ). Часто модуль Юнга, який характеризує *здатність чинити опір* деформації розтягування (або стиснення), називають просто **модулем пружності**. У нев'язких середовищах не існує зсувного напруження, тому й зсувний модуль завжди дорівнює нулю. Це сприяє також і рівність нулю модуля Юнга.

У разі однорідного ізотропного тіла, наприклад дрібнозернистого полікристала з безладною орієнтуванням зерен (тобто не має текстури), модулі пружності і коефіцієнт Пуассона однакові в усіх напрямках. При цьому умови величини  $E$ ,  $G$ ,  $K$  і  $\nu$  зв'язані співвідношеннями:

$$G = \frac{E}{2(1+\nu)}, \quad K = \frac{E}{3(1-2\nu)}.$$

Отже, лише дві з цих величин є незалежними величинами, так що пружні властивості у разі *ізотропного тіла* можна визначити *лише двома пружними постійними*. До таких параметрів відносяться постійні Ламе:  $\lambda$  і  $\mu$ . Вони залежать тільки від властивостей матеріалу і зручні для досліджень у теорії пружності, коли напруги виражені через деформації. Постійні Ламе пов'язані з різними модулями пружності формулами:

$$\mu = G, \quad \lambda = \frac{E\nu}{(1+\nu)(1-2\nu)} = K - \frac{2G}{3}.$$

Тут  $E$  – модуль Юнга (модуль поздовжньої пружності),  $K$  – модуль об'ємного стиснення,  $\nu$  – коефіцієнт Пуассона і  $G$  – модуль зсуву.

Постійні Ламе обчислюються за отриманими експериментальним шляхом значеннями модулів пружності за допомогою наведених вище залежностей.

Таким чином, гомогенні та ізотропні тверді матеріали, що характеризуються **лінійними** пружними властивостями, повністю описуються двома модулями пружності, які представляють собою пару будь-яких модулів. Якщо відома пара модулів пружності, всі інші модулі можуть бути отримані розрахунковим шляхом.

Лише для ізотропного пружного тіла число незалежних пружних постійних зводиться до двох. П'єзоелектрики, однак, анізотропні. У граничному випадку число пружних модулів анізотропного тіла, позбавленого будь-якої симетрії відносно пружних властивостей, дорівнює 21. При наявності симетрії в матеріалі число модулів пружності скорочується. Наприклад, пружні властивості кристалів моноклінної системи визначають 13 модулів пружності (табл. ), для ромбічної системи – 9 і т.д.

### 1.2.4. Пружні хвилі в кристалах і текстурах

У зв'язку з вивченням динамічних властивостей електричної поляризації раніше було розглянуто поняття про хвилю як просторово-часовий періодичний процес. Коливання у часі описувалися на основі моделі осцилятора, параметром якої є маса  $m$ , пов'язана із пружною силою  $F_x$ , що залежить від зміщення  $F_x = -cx$ :

$$m(d^2x/dt^2) = F_x.$$

Поширення хвилі збуджень уздовж лінійного ланцюжка пружно зв'язаних атомів (тобто *просторова* характеристика хвилі) зумовлено пружним зв'язком атомів. У підсумку плоску хвилю, що поширюється уздовж одновимірного кристала, можна записати сумарним виразом:

$$x = x_0 \exp[i(\omega t - Kx)],$$

де колова частота  $\omega = 2\pi/T$  ( $T$  – період коливань) і хвильове число  $K = 2\pi/\lambda$  ( $\lambda$  – довжина хвилі). Частота осцилятора  $\omega_0 = \sqrt{c/m}$ .

Аналогічно можна описати хвилі у *наближенні пружного континуума*. Розглянемо коливання елементарного об'єму, взятого всередині кристала у вигляді кубика  $\Delta x \Delta y \Delta z$  (рис. 1.24, *a*). Маса цього кубика дорівнює добуткові його об'єму на щільність:  $m = \rho \Delta V = \rho \Delta x \Delta y \Delta z$ . Прискорення  $d^2x/dt^2$ , що відповідає зазначеній раніше моделі осцилятора, визначається другою похідною за часом від компоненти деформації  $x_1$ :  $dx_1^2/dt^2$  (для спрощення розглядають коливання тільки уздовж одного напрямку – по осі  $x$ ).

Пружну силу  $F_x$  (компоненту сили вздовж осі  $x$ ) можна розраховувати за допомогою моделі, за якою порівнюють напруження на двох гранях кубика:  $X_1(x)$  і  $X_1(x + \Delta x)$ . Їх різницю можна розкласти в ряд, у якому залишити лише перший член ряду (лінійне наближення):

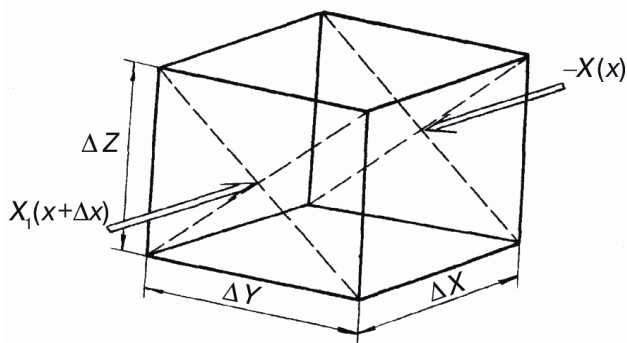
$$X_1(x + \Delta x) - X_1(x) = (\partial X / \partial x) \Delta x.$$

Результуюча сила дорівнює різниці напружень, помножених на площу, нормальну до діючого напруження:

$$F_x = [(\partial X / \partial x) \Delta x] \Delta y \Delta z.$$

Інші сили ( $\partial X_2 / \partial y$  і  $\partial X_3 / \partial z$ ) також діють у розглянутому елементарному кубіку в напрямі зміщення  $x_1$  і зумовлені змінами всередині елементарного об'єму напружень  $X_2$  і  $X_3$  (на рис. 1.24, *a* цих компо-

нент сил не показано). Аналогічні рівняння можна отримати для хвиль деформацій:  $x_2$  та  $x_3$ .



а

	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_4$	$x_5$	$x_6$
$X_1$	$c_{11}$	$c_{12}$	$c_{12}$	0	0	0
$X_2$	$c_{12}$	$c_{11}$	$c_{12}$	0	0	0
$X_3$	$c_{12}$	$c_{12}$	$c_{11}$	0	0	0
$X_4$	0	0	0	$c_{44}$	0	0
$X_5$	0	0	0	0	$c_{44}$	0
$X_6$	0	0	0	0	0	$c_{44}$

б

Рис. 1.24. Пояснення до розгляду динаміки пружних хвиль (а) і матриця пружної жорсткості (б) для кристала кубічної симетрії

Підставляючи отримані результати в рівняння осцилятора, одержують

$$\rho(d^2x/dt^2) = \partial X_1/\partial x + \partial X_2/\partial y + \partial X_3/\partial z.$$

Розв'язання зведеного рівняння залежать від конкретної симетрії того чи того кристала або текстури, оскільки їх визначають набором компонент матриці  $c_{mn}$  (табл. 1.5). Для порівняно простого випадку центросиметричного кубічного кристала (не п'єзоелектрика) поширення плоскої хвилі деформацій уздовж осі  $x$  (тобто уздовж осі  $[100]$ ), коли напрям пружних зміщень збігається з хвильовим вектором  $K$ ,

$$x = x_0 \exp[i(\omega t - Kx)],$$

приводить до такого дисперсійного співвідношення:

$$\omega^2 \rho = c_{11} K^2, \quad \omega = \sqrt{c_{11} / \rho} K.$$

На відміну від аналогічного *дискретного* «атомного ланцюжка», де закон дисперсії  $\omega(K)$ :  $\omega = \sqrt{c_{11} / \rho} \sin(Ka/2)$ , у наближенні *пружного континуума*, коли дискретність структури не враховується, просторової дисперсії не відбувається: *швидкість пружних хвиль не залежить від частоти*. Швидкість поздовжніх хвиль уздовж напрямку [100] у кубічних кристалах залежить тільки від щільності кристала та одного з компонентів пружної жорсткості (рис. 1.24, б):

$$v_{LA[100]} = \omega/K = \sqrt{c_{11} / \rho}.$$

Таким же простим виявляється для кубічних кристалів вираз для швидкості *поперечних* пружних хвиль, коли компонента деформації  $x_2$  або  $x_3$  перпендикулярна до напрямку поширення хвилі:

$$v_{TA[100]} = \omega/K = \sqrt{c_{44} / \rho}.$$

Швидкість поперечних хвиль у кубічних кристалах однакова за будь-якої орієнтації пружного зміщення. Якщо хвильовий вектор спрямований уздовж осей [100] і [111], то розв'язання хвильового рівняння ускладнюється. Для кристалів низької симетрії, зокрема п'єзо електриків, швидкість різних пружних хвиль визначають комбінаціями компонентів тензора  $c_{ij}$ .

Таким чином, в однорідному пружному середовищі можуть існувати два типи **об'ємних хвиль**: поздовжні хвилі, в яких зміщення частинок відбувається у напрямку поширення хвилі, і поперечні хвилі, в яких частинки зазнають зміщення у площинах, перпендикулярних до напрямку поширення хвилі. Поздовжні і поперечні хвилі – це об'ємні власні коливання пружного середовища. Об'ємні хвилі використовуються в приладах п'єзо електроніці як у режимі біжучих хвиль, так і в резонансних пристроях.

Крім об'ємних хвиль в пружному середовищі можуть існувати (і широко використовуються в акустoeлектроніці) **поверхневі акустичні хвилі** (ПАХ). Ці хвилі поширюються уздовж вільної поверхні твердого тіла або уздовж межі твердого тіла з іншими середовищами і загасають при видаленні від меж, рис. 1.25.

Поверхневі хвилі бувають двох типів: з *вертикальною поляризацією*, коли вектор коливального зміщення частинок середовища розташований у площині, перпендикулярній до межі, і з *горизонтальною*



поляризацією, коли вектор зміщення частинок середовища є паралельним межі, але перпендикулярним до напрямку розповсюдження хвилі.

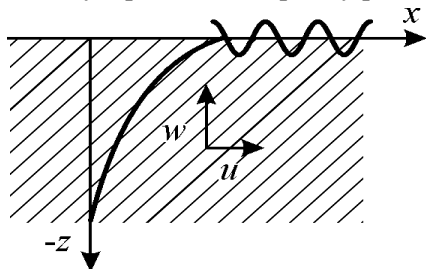


Рис. 1.25. Схематичне зображення поверхневої хвилі Релея на вільній межі твердого тіла

До найбільш часто зустрічається окремих випадків поверхневих хвиль можна віднести наступні:

**1. Хвилі Релея** (або релейівські хвилі), що поширюються уздовж межі пружного півпростору з вакуумом (або з достатньо розрідженим газовим середовищем). Фазова швидкість хвиль Релея  $v_R \approx 0,9v_T$ , де  $v_T$  — фазова швидкість плоскої поперечної хвилі. Фазова швидкість таких хвиль спрямована паралельно поверхні, а коливні поблизу неї частинки середовища мають як поперечну, перпендикулярну поверхні, так і поздовжню складові вектора зміщення. Ці частинки описують при своїх коливаннях еліптичні траєкторії в площині, перпендикулярній поверхні і проходить через напрямок фазової швидкості. Зазначена площа називається сагітальною.

Амплітуди поздовжніх і поперечних коливань зменшуються в міру віддалення від поверхні углиб середовища за експоненціальним законами з різними коефіцієнтами загасання, рис. 1.25. Це призводить до того, що в міру поширення хвилі еліпс деформується, і поляризація далеко від поверхні може стати лінійною. Проникнення хвилі Релея в глибину звукопровідника складає величину порядку довжини поверхневої хвилі. Якщо хвиля Релея збуджена у п'єзоелектрику, то, як усередині нього, так і над його поверхнею у вакуумі буде існувати *повільна хвиля електричного поля*, викликана прямим п'єзоелектом.

**2. Загасаючі хвилі релейівського типу**, що існують на межі твердого тіла з рідиною. Природно, що в ненапруженій *рідині* пружні поверхневі хвилі існувати не можуть. Однак слід зауважити, що на час-

тотах ультразвукового діапазону в реальній рідині все ж таки можуть виникати поверхневі хвилі, для яких визначальним є не пружні сили, а *поверхневий натяг* (так звані *капілярні хвилі*). Якщо ж з рідиною межує тверде тіло, і швидкість звуку в рідині менше швидкості звуку  $v_{зв}$  у твердому тілі (це справедливо майже для всіх реальних середовищ), то на межі твердого тіла та рідини можливе поширення затухаючої хвилі релєївського типу.

Загасаюча хвиля під час свого поширення безперервно випромінює енергію в рідину, утворюючи в ній неоднорідну хвилю, що відходить від межі. Фазова швидкість загасаючої хвилі Релея майже дорівнює  $v_{зв}$ , а коефіцієнт її згасання на довжині хвилі – порядку 0,1, так що на шляху у 10 довжин хвиль хвиля загасає приблизно в  $e$  разів. У твердому тілі розподіл по глибині зміщень і напружень в такій хвилі подібний розподілу у релєївській хвилі.

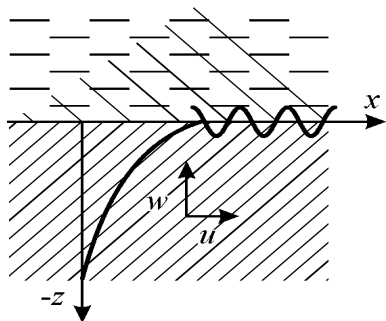


Рис. 1.26. Схематичне зображення загасаючої поверхневої хвилі Релея на межі твердого тіла і рідини

**3. Незгасаючі хвилі** з вертикальною поляризацією, що розповсюджуються по межі рідини і твердого тіла. Швидкість звуку в рідині менше за швидкість звуку в твердому тілі, та тому незгасаюча хвиля в твердому тілі існує поряд з загасаючою. Вона поширюється вздовж межі середовищ з фазовою швидкістю, меншою за швидкість  $v_{рід}$  хвилі у рідині і швидкостей поздовжніх  $v_L$  і поперечних  $v_T$  хвиль у твердому тілі.

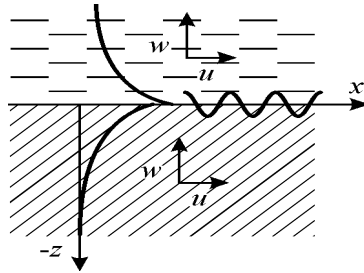


Рис. 1.27. Схематичне зображення незгасаючої поверхневої хвилі Релея на межі твердого тіла і рідини

Незгасаюча хвиля, будучи хвилею з вертикальною поляризацією, має зовсім іншу структуру та швидкість, ніж релеївська хвиля. Вона складається із слабо неоднорідної хвилі у рідині, амплітуда якої повільно убуває при видаленні від межі, і двох сильно неоднорідних хвиль у твердому тілі (поздовжньої і поперечної). Завдяки цьому енергія хвилі і рух частинок локалізовані в основному в рідині, а не в твердому тілі. На практиці подібний тип хвилі використовується рідко.

**4. Хвилі Стоунлі**, що поширюються вздовж плоскої межі двох твердих середовищ, модулі пружності та щільності яких не сильно різняться, рис. 1.28.

Хвиля Стоунлі складається ніби з двох релеївських хвиль (по одній у кожному середовищі). Фазова швидкість хвиль Стоунлі менше швидкостей поздовжніх  $v_L$  і поперечних  $v_T$  в обох граничних середовищах. Вертикальна і горизонтальна компоненти зміщень в кожному середовищі убувають при видаленні від межі так, що енергія хвилі виявляється зосередженою у двох граничних шарах товщиною порядку довжини хвилі.

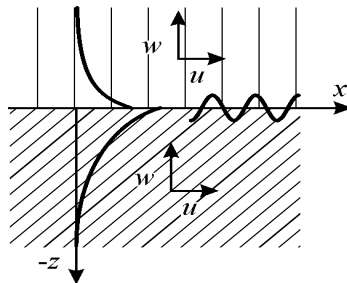


Рис. 1.28. Схематичне зображення поверхневої хвилі Стоунлі на межі двох твердих тіл

**5. Хвилі Лява** – поверхневі хвилі з горизонтальною поляризацією, які можуть розповсюджуватися в шаруватій структурі: «пружний шар на пружному півпросторі», рис. 1.29. Це хвилі чисто поперечні. Їх фазова швидкість укладена в межах між фазовими швидкостями поперечних хвиль у шарі і півпросторі.

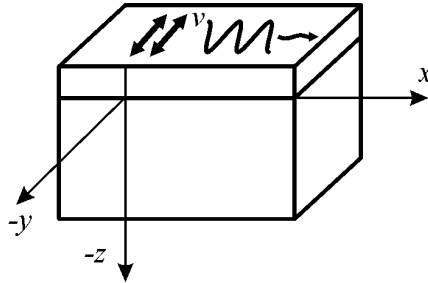


Рис. 1.29. Схематичне зображення поверхневої хвилі Лява на межі «твердий півпростір–твердий шар»

Хвилі Лява поширюються з дисперсією; за малою товщиною шару їх фазова швидкість прямує до швидкості  $v_T$  у півпросторі. Шарів може бути декілька. У загальному випадку рух хвилі може бути таким, що енергія хвилі буде перерозподілятися між твердим півпростором і шарами, а фазова швидкість буде залежати від частоти і товщі шарів.

На межах **анізотропних кристалів** можуть існувати всі ті ж типи поверхневих акустичних хвиль, що і в ізотропних твердих тілах, тільки рух частинок у хвилях ускладнюється. Так, на деяких площинах кристалів, що мають п'єзоелектричні властивості, хвилі Лява, як хвилі Релея, можуть існувати на вільній поверхні (без додаткового шару на поверхні). Ці хвилі називаються «**електрозвуковими**». Поряд зі звичайними хвилями Релея, в деяких орієнтаціях кристалів вздовж вільної межі може поширюватися загасаюча хвиля, яка випромінює енергію вглиб кристала (псевдорелеївська хвиля). Нарешті, у п'єзо напівпровідниковому кристалі можлива **взаємодія поверхневої хвилі з електронами провідності**, що призводить до посилення цих хвиль.

В анізотропних пружних середовищах структура і властивості релеївських хвиль залежать від типу анізотропії та напрямку поширення хвиль. Ці хвилі можуть поширюватися не тільки по площинній, але і по криволінійній вільній поверхні твердого тіла. При цьому змі-

нюються їх швидкість, розподіл зміщень і напружень із глибиною, а також спектр допустимих частот, який з безперервного може стати дискретним, як, наприклад, для випадку релеївської хвилі на поверхні сфери.

Ультра- і гіперзвукові поверхневі хвилі широко використовуються в техніці для всебічного неруйнівного контролю поверхні і поверхневого шару вивчаємого зразку (дефектоскопія). Якщо поверхня твердого зразка вільна, то застосовуються звичайні релеївські хвилі. У тих випадках, коли вивчає мий зразок знаходиться у контакті з рідиною, з іншим твердим тілом або твердим шаром, релеївські хвилі замінюються іншим відповідним типом поверхневих акустичних хвиль. Гіперзвукові релеївські хвилі (на частотах  $10^8$ – $10^{10}$  Гц) широко використовуються в акустoeлектроніці при створенні перетворювачів електричних сигналів, ультра- і гіперзвукових ліній затримки, підсилювачів електромагнітних коливань і при створенні систем для обробки інформації. Застосовуються вони також в сенсорних дисплеях з поверхневими акустичними хвилями.

### Резюме

1. Найважливішою властивістю п'єзоелектриків є їх здатність до механoeлектричного та електромеханічного перетворення енергії. Тому, крім електричних властивостей для фізики п'єзоелектриків, окремо необхідно виділити також і їх механічні властивості. До них відносяться пружність, твердість, міцність і ін. Але для розгляду саме п'єзоелектрики найбільш важливою механічною властивістю слід вважати пружність (яка залежить сили зв'язку атомів у кристалах) та швидкість пружних хвиль у п'єзоелектрику (на яку, крім пружності, впливає питома густина).

2. Зовнішній механічний вплив на п'єзоелектрик характеризується тензором механічної напруги  $X_{ij}$ . Цей симетричний ( $X_{ij} = X_{ji}$ ) тензор другого рангу своєю фізичною суттю відрізняється від теж симетричного тензора другого рангу – діелектричної проникності ( $\epsilon_{mn} = \epsilon_{nm}$ ), структура якого узгоджується із внутрішньою симетрією кристала. Тензор діелектричної проникності – це матеріальний тензор, у той час, як тензор механічних напружень – польовий тензор, який характеризує структуру сил, прикладених до кристала ззовні.

3. У різних випадках технічного застосування п'єзоелектриків, у залежності від симетрії дії зовнішніх механічних сил (тобто, від симет-

рії тензора  $X_{ij}$ ) слід розрізняти п'ять важливих випадків: лінійно-напруженого стану (одноосьове напруження), плоско-напруженого стану (двохосьове напруження), об'ємно-напруженого стану (тривісне напруження) та напруження чистого зсуву. Окремий важливий випадок – це гідростатичний тиск, за якого усі компоненти напруження однакові  $X_{11} = X_{22} = X_{33} = -p$ , де  $p$  – питомий тиск.

4. В залежності від симетрії механічного навантаження, а також і симетрії п'єзоелектрика деформація в ньому (яка теж є симетричним тензором другого рангу  $x_{kl} = x_{lk}$ ) також класифікується на одновимірну, двовимірну та тривимірну. Двовимірні напруження та деформації розтягування–стискання необхідно враховувати у сучасній планарній мікроелектронній технології.

5. Із закону Гука, що стверджує лінійну пропорціональність деформації і механічного напруження, випливають два дуже важливих для п'єзоелектриків тензори: тензор пружної жорсткості  $c_{mnkp}$  (названий також модулем Юнга) і обернений до тензора  $c_{mnkp}$  тензор пружної піддатливості  $s_{mnkp}$ . Обидва вони – симетричні матеріальні тензори четвертого рангу. Важливий для деяких застосувань п'єзоелектриків окремий випадок об'ємного стискання  $\langle s \rangle$  та об'ємного модуля визначаються саме через компоненти тензорів пружної жорсткості або піддатливості.

6. Поширення одномірних, поверхневих та об'ємних пружних хвиль у п'єзоелектриках, а також резонансні властивості п'єзоелектричних стрижней, балок, мембран, тощо – теж описуються за допомогою тензора пружної жорсткості. Збуджені електричним методом пружні хвилі широко використовуються у сучасних акустоелектронних, акустооптичних, мікрохвильових та інших пристроях мікроелектроніки.

### 1.3. Електромеханічні властивості кристалів і текстур

#### 1.3.1. Граничні умови

П'єзоэффект спонукає нецентросиметричні кристали або текстури перетворювати механічну енергію в електричну (прямий ефект) або навпаки – електричну енергію у механічну (обернений ефект). Ці ефе-

кти описуються різними лінійними співвідношеннями – залежно від поєднання тих чи тих *граничних умов*, відповідно до яких використовують або досліджують п'єзоелектрик. Під час розгляду тензора діелектричної проникності вже відзначалося, що різні *механічні умови*, за яких відбувається індукована полем електрична поляризація п'єзоелектриків, істотно впливають на їх діелектричні властивості. Так само і електричні умови (граничні) впливають на *механічні* (здебільшого, пружні) *властивості* п'єзоелектриків.

Далі розглядаються ідеалізовані *граничні електричні й механічні умови*, у яких може перебувати п'єзоелектрик:

1.  $E = 0$ , п'єзоелектрик *електрично вільний*, тобто вся його поверхня еквіпотенціальна.

Оскільки електрична індукція  $D = \epsilon_0 E + P$ , то для електрично вільного п'єзоелектрика  $D = P$ . Наприклад, п'єзоелектричний датчик (з опором кілька тераомів) підключено до підсилювача з опором у десятки кілоомів. Це визначає, що п'єзоелектрик можна вважати короткозамкненим ( $E = 0$ ), а змінна у часі механічно індукована поляризація визначає електричний струм, який генерує п'єзодатчик – *джерело струму*.

Так само під час *динамічних* випробувань *п'єзоелементів* кристал або п'єзотекстура є електрично вільними, наприклад, для акустичних хвиль з *поперечною* п'єзоактивністю.

Під час *статичних* досліджень реалізувати умову  $E = 0$  можна повною металізацією досліджуваного п'єзоелектрика. На практиці цю умову виконують за рахунок закорочених електродів, нанесених на п'єзоелектрик.

У разі мікроскопічної моделі – динаміці кристалічної ґратки – умова  $E = 0$  виконується для поперечної оптичної моди коливань  $TE$  (розгляд динамічних властивостей одновимірного кристала було наведено у розділі 1.2.5).

2.  $D = 0$ , п'єзоелектрик *електрично «затиснений»*. Під час статичних досліджень реалізація цього випадку потребує вкрай малої електропровідності п'єзоелектрика: тільки тоді п'єзоелектрична поляризація  $P$  *компенсується* індукованим механічно електричним полем:  $\epsilon_0 E = -P$  (в електрично розімкненому кристалі  $D = \epsilon_0 E + P = 0$ ).

На практиці близько до такого режиму працює, наприклад, п'єзоелектрична запальничка. Завдяки прямому п'єзо ефекту стиснення

генерує поляризацію і виникає велике електричне поле  $E = (1/\epsilon_0) P$ , що й призводить до електричного пробоя повітря та іскри.

У разі **динамічного** макроскопічного збудження п'єзоефекту умова  $D = 0$  виконується, наприклад, для акустичних хвиль з *повздо-вжньою* поляризацією. Мікроскопічний механізм коливань з  $D = 0$  був розглянутий на прикладі динамічної моделі іонного одновимірного кристала для коливальної оптичної моди *LO* (розгляд динамічних властивостей одновимірного кристала було проведено у розділі 1.2.5).

3.  $X = 0$ , *механічно вільний* стан п'єзоелектрика, за якого всі компоненти тензора напружень дорівнюють нулеві.

Під час **статичних** досліджень цю умову можна реалізувати, забезпечивши повну свободу для деформації досліджуваного п'єзоелектрика (який, наприклад, можна підвісити на гнучких підвісках або помістити на м'який поролон, що не перешкоджає деформаціям).

У **динаміці** умову  $X = 0$  виконують з такою ж обережністю, а, крім того, п'єзоелектрик досліджують за частот *нижчих від частоти п'єзорезонансу*. Досить наближеним до виконання умови механічно вільного кристала є дослідження низькочастотних поздовжніх коливань брусків або циліндрів.

4.  $x = 0$ , п'єзоелектрик *механічно «затиснений»*. Теоретично для виконання цієї умови у статисти п'єзоелектрик має бути оточений «нескінченно жорсткою» оболонкою й «жорстко приклеєним» до неї. Такі дослідження або неможливі, або недоцільні.

На практиці механічне затиснення реалізується **динамічним методом** шляхом впровадження високочастотних досліджень, за яких вимірювання виконуються на частотах, що набагато перевищують частоту електромеханічних резонансів кристала. У цьому разі деформаціям перешкоджає власна інерція п'єзоелектрика, і тому умову  $x = 0$  виконати в експерименті не складно – а саме, під час високочастотних досліджень.

Наведені граничні умови ідеалізовані, і наблизитися до їх виконання можна тільки у разі спеціальної постановки дослідницького завдання – вивчення електромеханічних властивостей того чи того кристала. На практиці п'єзоелементи використовують за *проміжних умов* (вони частково затиснені – частково вільні; не короткозамкнені і не розімкнені, а навантажені на визначену величину імпедансу). Проте



для вивчення п'єзоефекту доводиться брати за основу поєднання різних ідеалізованих граничних умов.

### 1.3.2. Прямий п'єзоелектричний ефект

Для короткозамкненого і механічно затисненого кристала рівняння прямого п'єзоефекту має вигляд

$$P_m = d_{mnk} X_{nk}, \quad (1.27)$$

де  $P_m$  – компоненти вектора поляризованості (тензор першого рангу);  $X_{nk}$  – компоненти тензора другого рангу – тензора механічних напружень;  $d_{mnk}$  – п'єзоелектричний модуль, тензор третього рангу.

Із співвідношення (1.27) випливає розмірність п'єзомодуля:  $d = P/X$ . З огляду на те, що  $P = \text{Кл/м}^2$  та  $X = \text{Н/м}^2$ , розмірність п'єзомодуля:  $d = \text{Кл/Н}$ .

Компоненти  $d_{mnk}$  являють собою компоненти *тензора третього рангу*; за індексами  $n$  і  $k$  у виразі (1.27) малось на увазі підсумовування. У повному записі з цього рівняння випливає, що для кристалів найнижчої симетрії тензор  $d_{mnk}$  відповідно до рівняння (1.27) міг би мати 27 компонент.

Насправді ж через симетричність тензора пружного напруження  $X_{mn} = X_{nm}$  тензор п'єзомодулів є симетричним за двома останніми індексами:  $d_{mnp} = d_{mpn}$ , унаслідок чого кількість *незалежних компонент* тензора п'єзомодуля знижується до 18.

Доцільно використовувати зручніший *скорочений матричний запис* тензора третього рангу, аналогічний тому, як у матричній формі раніше були подані тензори четвертого рангу (пружної жорсткості та піддатливості, наступний розділ). У цьому разі перший індекс у  $d_{mnp}$  залишається незмінним, перебігаючи значення  $m = 1, 2, 3$ , і тільки два другі індекси  $n$  і  $p$ , що також перебігають значення 1, 2 і 3, «згортаються» в один індекс  $= 1, 2, \dots, 6$  за правилом, наведеним в табл. 1.4 у розділі 1.2.3. У матричному записі рівняння прямого п'єзоефекту набуває вигляду:

$$P_m = d_{mi} X_i. \quad (1.28)$$

У правій частині цих рівнянь тепер уже не по дев'ять, а по шість членів суми. Видно, що, насправді, кількість незалежних п'єзомодулів для низькосиметричних кристалів може бути вже не 27, а 18.

Кожна з таких компонент – це коефіцієнт пропорційності між відповідною компонентою механічного напруження  $X_i$  і виниклою під дією цієї компоненти поляризованістю  $P_m$ :

	$X_{11}$	$X_{12}$	$X_{13}$	$X_{21}$	$X_{22}$	$X_{23}$	$X_{31}$	$X_{32}$	$X_{33}$
$P_1$	$d_{111}$	$d_{112}$	$d_{113}$	$d_{121}$	$d_{122}$	$d_{123}$	$d_{131}$	$d_{132}$	$d_{133}$
$P_2$	$d_{211}$	$d_{212}$	$d_{213}$	$d_{221}$	$d_{222}$	$d_{223}$	$d_{231}$	$d_{232}$	$d_{233}$
$P_3$	$d_{311}$	$d_{312}$	$d_{313}$	$d_{321}$	$d_{322}$	$d_{323}$	$d_{331}$	$d_{332}$	$d_{333}$

	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_4$	$X_5$	$X_6$
$P_1$	$d_{11}$	$d_{12}$	$d_{13}$	$d_{14}$	$d_{15}$	$d_{16}$
$P_2$	$d_{21}$	$d_{22}$	$d_{23}$	$d_{24}$	$d_{25}$	$d_{26}$
$P_3$	$d_{31}$	$d_{32}$	$d_{33}$	$d_{34}$	$d_{35}$	$d_{36}$

У правій частині нижньої таблиці тепер уже не по дев'ять, а по шість компонентів п'єзомодуля. Видно, що насправді кількість незалежних компонентів п'єзомодуля для низькосиметричних кристалів вже не 27, а 18.

Чим нижча симетрія, тим менша кількість ненульових компонент у матриці. Як приклад нижче наведено матрицю п'єзомодулів кварцу і матрицю п'єзомодулів титанату барію.

Наприклад, компоненти п'єзомодуля кварцу,  $\text{SiO}_2$  такі:

$$d_{mi} = \begin{bmatrix} d_{11} & d_{12} & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{25} & d_{26} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \text{ причому: } \begin{cases} d_{11} = -d_{12} \\ d_{25} = -d_{14} \\ d_{26} = -2d_{11} \end{cases}.$$

Як можна побачити, з 18 можливих компонент п'єзомодуля кварцу у певній (головній) установці кристалу остаються незалежними тільки 2 компоненти.

Незалежних компонент п'єзомодуля титанату барію,  $\text{BaTiO}_3$  усього 3:

$$d_{mj} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{24} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \text{ причому: } \begin{cases} d_{24} = d_{15} \\ d_{32} = d_{31} \end{cases}.$$

Матриці п'єзоелектричних модулів двох інших, найбільш вивчених і широко застосовуваних у техніці п'єзоелектриків, мають вигляд:

– для кристала сегнетової солі (СС) в температурному інтервалі  $t = (-18...+24)^\circ\text{C}$ :

$$d_{mi} = \begin{bmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{25} & d_{26} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{35} & d_{36} \end{bmatrix};$$

– для кристалів дигідрофосфату калію (KDP) за температури 300 К:

$$d_{mi} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{25} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}.$$

П'єзомодулі різних кристалів і текстур можна істотно розрізняти за величиною та знаком: наприклад, для гідрофосфату амонію ADP основні п'єзомодулі  $d_{14} = -1,34 \cdot 10^{-12}$  Кл/Н і  $d_{36} = 20 \cdot 10^{-12}$  Кл/Н (інші компоненти матриці – нульові). Видно, що обрана одиниця виміру п'єзомодуля велика. Тому на практиці зручніше застосовувати одиницю пКл/Н (пікокулон на ньютон), де  $1 \text{ пКл} = 10^{-12}$  Кл. У титанаті барію  $d_{33} = 150$  пКл/Н,  $d_{31} = 70$  пКл/Н і  $d_{15} = 250$  пКл/Н, причому  $d_{24} = d_{25}$  і  $d_{32} = d_{31}$ .

Виділимо з рівняння (1.28) тільки компоненти поляризації уздовж осі 1:

$$P_1 = d_{11} X_1 + d_{12} X_2 + d_{13} X_3 + d_{14} X_4 + d_{15} X_5 + d_{16} X_6. \quad (1.29)$$

Для кварцу компонента  $d_{13} = d_{15} = d_{16} = 0$ , тому що рівняння (1.29) спрощується:

$$P_1 = d_{11} X_1 + d_{12} X_2 + d_{14} X_4.$$

Компонента тензора напруження  $X_1$  характеризує напруження стискання або розтягування уздовж осі 1 (рис. 1.3.1, а).

Отже, п'єзомодуль  $d_{11}$  характеризує **поздовжній п'єзоефект**, тобто поляризованість виникає уздовж того ж напрямку, у якому діє механічне напруження. Поздовжній ефект іноді називають також *L-ефектом* (*longitudinal*).

Аналогічний фізичний зміст мають компоненти  $d_{22}$  і  $d_{33}$ , що характеризують поздовжній п'єзоефект уздовж осей відповідно 2 і 3. Якщо індекси в матричному записі п'єзомодуля  $d$  однакові, то ці компоненти описують один із трьох можливих поздовжніх п'єзоефектів.

Однак у кристалах кварцу *L-ефект* відзначається тільки уздовж осі 1, а в титанаті барію – тільки уздовж осі 3.

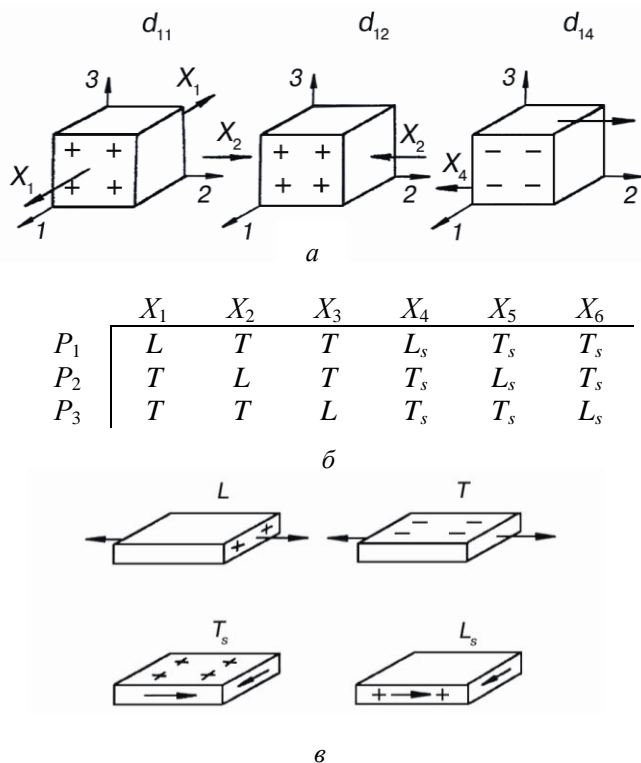


Рис. 1.30. Геометричні моделі, що пояснюють поздовжній, поперечний і зсувний п'єзоелектричні ефекти

П'єзомодуль  $d_{12}$  (рис. 1.30, а) характеризує **поперечний п'єзоефект** або *T-ефект* (*transversal*). Справді, пружне напруження прикладено вздовж осі 2, а п'єзоефект спостерігається уздовж осі 1, перпендикулярної до осі 2. Зміст поперечних п'єзомодулів мають також коефіцієнти  $d_{13}$ ,  $d_{21}$ ,  $d_{31}$  і  $d_{32}$ , що є компонентами матриці  $d_{mi}$  (рис. 1.3.1, б). Вони виражають появу поляризації уздовж однієї з осей (1, 2 або 3) під впливом напружень розтягування-стискання уздовж однієї з осей, перпендикулярної до осі відгуку. Матричні позиції п'єзомодулів *L*- і *S-ефектів* показано на рис. 1.30, б (вони займають ліву частину матриці).

На прикладі п'єзомодуля  $d_{14}$  (рис. 1.30, *a*) видно, що п'єзо-електрична поляризація може виникати не тільки від напруження стискання-розтягування, але й під впливом напружень зрушення. **Зсувний п'єзоефект** спостерігається і використовується в кристалах і текстурах досить часто. Наприклад, у кристалах кварцу, як видно з матриці його п'єзомодулів, є три відмінні від нуля зсувні модулі:  $d_{14}$ ,  $d_{25}$  і  $d_{26}$ . Фізичний зміст  $d_{14}$  пояснює рис. 1.30, *a* – пара сил, прикладена уздовж осі 2, індукує поляризацію уздовж осі 1. У кварці  $d_{14} = d_{123} + d_{132}$  ( $d_{123} = d_{132}$ ), оскільки матриця механічних напружень симетрична, тобто компоненти зсувного напруження  $X_{23} = X_{32}$ .

У титанаті барію відмінні від нуля зсувні п'єзомодулі  $d_{15}$  і  $d_{24}$ , а в кристалах *KDP* – від нуля відмінний тільки зсувний модуль  $d_{36}$ . Як розрізнити зсувні п'єзоефекти двох типів – поздовжній  $L_s$  та поперечний  $T_s$  зсуви – показано на рис. 1.30, *в*. Відзначимо, що  $L_s$ -ефект відповідає модулям  $d_{14}$ ,  $d_{25}$  та  $d_{36}$  і відрізняється тим, що вектор індукованої п'єзоелектричної поляризованості паралельний осі зсуву і перпендикулярний до площини зсуву. Поперечному зсуву, тобто  $T_s$ -ефекту, відповідають п'єзомодулі  $d_{15}$ ,  $d_{16}$ ,  $d_{24}$ ,  $d_{26}$ ,  $d_{34}$  і  $d_{35}$ . За такого зсуву вектор поляризованості перпендикулярний до осі зсуву й лежить у площині зсуву.

Вираз (1.28) описує тільки один з чотирьох можливих варіантів прямого п'єзоефекту і характеризує **електрично вільний** ( $E = 0$ ), **механічно затиснений** ( $x = 0$ ) кристал:  $P_n = d_{ni}X_i$ . Поєднання інших ідеалізованих граничних умов приводить до ще трьох рівнянь п'єзоефекту:

$$\begin{aligned} P_m &= e_{mi} x_i; \\ E_n &= -g_{nj} X_j; \\ E_n &= -h_{nj} x_j. \end{aligned} \quad (1.30)$$

Тут і надалі використано матричний запис компонент тензорів третього рангу  $e_{mi}$ ,  $g_{nj}$  і  $h_{nj}$ . Ці п'єзоекоєфіцієнти, як і п'єзомодуль  $d_{nj}$ , характеризують п'єзоелектричні властивості нецентросиметричних кристалів і текстур. Одиниці виміру всіх п'єзоекоєфіцієнтів такі:

$$\begin{aligned} d &= \text{Кл/Н}; & g &= \text{В}\cdot\text{м/Н}; \\ e &= \text{Кл/м}^2; & h &= \text{В/м}. \end{aligned}$$

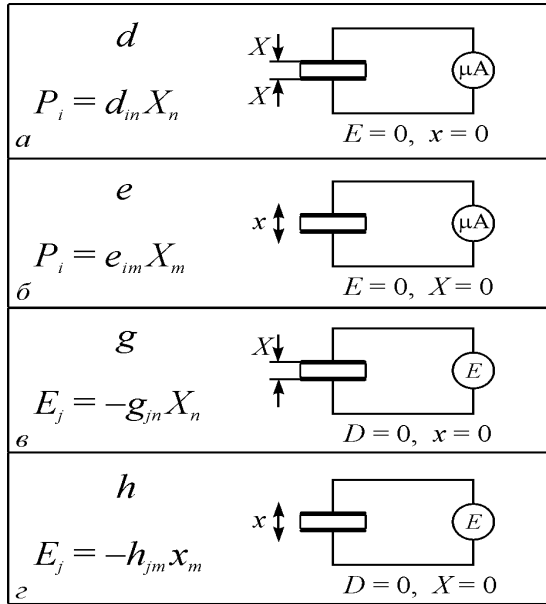


Рис. 1.31. Експериментальне визначення п'єзокоефіцієнтів у разі прямого п'єзоефекту

Відповідно до розглянутих граничних умов, вимірюючи  $d_{in}$ , незалежно визначають компоненту діючого на п'єзоелектрик тензора механічного напруження  $X_n$  та компоненту виниклої в результаті цього впливу вектора електричної поляризованості  $P_i$ , рис. 1.31, а. Компонента напруженості  $X_n$  визначається силою, що діє на площу п'єзоелемента  $S$ . Цей метод вимірювання п'єзомодуля є статичним; саме таким методом уперше було виявлено п'єзоефект.

Для визначення п'єзокоефіцієнта  $e_{mi}$  із прямого п'єзоефекту кристал має бути електрично ( $E = 0$ ) й механічно вільним ( $X = 0$ ), тобто вимірюють деформацію  $x$  і густину електричного заряду, рис. 1.31, б. Мікроамперметр  $\mu A$  призначений для вимірювання п'єзозаряду  $Q = PS$ , де  $S$  – площа поверхні електродів, а  $P$  – поляризація – дорівнює густині поверхневого заряду, який компенсується зарядами на електродах (за умов  $E = 0$  і  $D = P$ ). При визначенні п'єзокоефіцієнту  $e_{im}$ , із прямого п'єзоефекту як видно з рис. 1.31, б, кристал залишається електрично вільним ( $E = 0$ ) і він вільний також механічно ( $X = 0$ ), тобто вимірюється деформація  $x$  і густина електричного заряду.

При визначенні коефіцієнтів  $g_{in}$  і  $h_{jm}$  використовується електрометр  $E$  (рис. 1.31, *в, з*), який визначає різницю потенціалів  $U = Et$ , індуковану відповідно деформацією або механічною напругою. Чим більше товщина зразка  $t$ , тим вище потенціал  $U$ .

Крім вимірювань, кожний з чотирьох п'єзокоефіцієнтів –  $d_{ni}$ ,  $e_{mi}$ ,  $g_{nj}$  і  $h_{mj}$  – можна обчислити за будь-яким іншим коефіцієнтом, якщо відомі пружні ( $c_{ij}$  або  $s_{ij}$ ) та діелектричні тензори п'єзоелектрика:  $\epsilon_{mn}$  або  $\beta_{mn}$  (діелектрична непроникність, тобто тензор, обернений тензорові  $\epsilon_{mn}$ ). Наприклад, з рівняння (1.30) випливає  $P_n = d_{ni}X_i$ , а з підрозділу 1.3.3 відомо, що  $X_j = c_{jk}x_k$ , звідки  $P_n = d_{ni}c_{ij}x_j$ . Порівнюючи ці вирази з рівнянням (1.30), можна одержати одне з рівнянь зв'язку п'єзокоефіцієнтів:

$$e_{mi} = d_{nj}c_{ij}. \quad (1.31)$$

У цьому й інших подібних співвідношеннях не можна не враховувати, за яких електричних умов визначено компоненти  $c_{ij}$  і  $s_{ij}$ : для короткозамкнутого ( $E = 0$ ) або для розімкнутого ( $D = 0$ ) п'єзоелектрика, оскільки  $c_{ij}^E \neq c_{ij}^D$  і  $s_{ij}^E \neq s_{ij}^D$ . В інші співвідношення між п'єзокоефіцієнтами входять компоненти тензорів  $\epsilon_{mn}$  і  $\beta_{mn}$ , що розрізняються для механічно вільних ( $\epsilon_{mn}^X$ ,  $\beta_{mn}^X$ , тобто  $X = 0$ ) та затиснених кристалів і текстур ( $\epsilon_{mn}^x$ ,  $\beta_{mn}^x$ , тобто  $x = 0$ ).

Відповідно до співвідношення (1.28), що відповідає прямому п'єзоелекту (див. рис. 1.30, *а*), з урахуванням електричної вільності кристала визначимо, що пружна жорсткість має входити в це співвідношення з індексом  $E$ . Це означає, що її визначають, якщо  $E = 0$ . Отже, це співвідношення треба записати у вигляді:

$$e_{mi} = d_{ni}c_{ij}^E. \quad (1.32)$$

Для визначення коефіцієнта  $e_{mi}$  із прямого п'єзоелекту п'єзоелектрик також має бути електрично вільним ( $E = 0$ ), тому в іншому рівнянні п'єзокоефіцієнт визначають так:

$$d_{mi} = e_{mj}s_{ij}^E. \quad (1.33)$$

Інші співвідношення п'єзокоефіцієнтів наведено далі в більш повних рівняннях, у яких враховано умови визначення діелектричних і пружних параметрів:

$$d_{mj} = \epsilon_0 \epsilon_{mn}^x g_{nj} = e_{mi} s_{ij}^E = \epsilon_0 \epsilon_{mn}^x h_{ni} s_{ij}^E;$$

$$\begin{aligned}
e_{mi} &= \epsilon_0 \epsilon_{mn}^x h_{ni} = d_{mj} c_{ji}^E = \epsilon_0 \epsilon_{mn}^x g_{nj} c_{ji}^E; \\
g_{mi} &= (\beta_{mn}^x / \epsilon_0) d_{ni} = h_{mi} s_{ji}^D = (\beta_{mn}^x / \epsilon_0) e_{nj} s_{ji}^D; \\
h_{mj} &= (\beta_{mn}^x / \epsilon_0) e_{nj} = g_{mi} c_{ij}^D = (\beta_{mn}^x / \epsilon_0) d_{ni} c_{ij}^E.
\end{aligned}$$

### 1.3.3. Обернений п'єзоелектричний ефект

Електричне напруження, прикладене до будь-якого діелектрика, спричиняє його деформацію, оскільки в процесі електричної поляризації зміщуються заряджені частинки. За цим механізмом у всіх діелектриках спостерігається *квадратичний* електромеханічний ефект, або *електрострикція*, яка зазвичай дуже мала. Але в деяких твердих діелектриках, зокрема в кристалах, що мають нецентросиметричну структуру, спостерігається значно більший *лінійний* електромеханічний ефект, який являє собою **обернений п'єзоелект**т:

$$x_i = d_{ni} E_n, \quad (1.34)$$

де  $i = 1, 2, \dots, 6$  і  $n = 1, 2, 3$  відповідно до **матричних** позначень.

У рівняння (1.34) входить такий самий п'єзомодуль, що й у разі прямого п'єзоелектру (рівняння (1.28)) і з такими компонентами, які були показані на рис. 1.30, б.

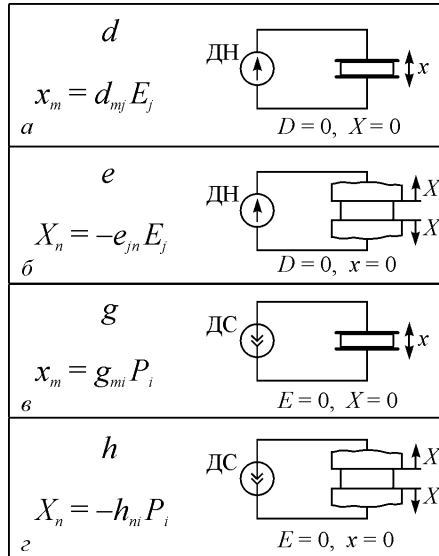
Рівняння (1.34), що характеризує обернений п'єзоелектт для «механічно вільного» ( $x = 0$ ) й незамкненого («електрично вільного»,  $D = 0$ ) кристала являє собою тільки один з можливих описів лінійної електромеханічної взаємодії в нецентросиметричних кристалах і текстурах. З урахуванням різних граничних умов обернений п'єзоелектт можна описати чотирма рівняннями:

$$\begin{aligned}
x_i &= d_{mi} E_m; & X_j &= e_{nj} E_n; \\
x_i &= g_{mi} P_m; & X_j &= h_{mj} P_m,
\end{aligned} \quad (1.35)$$

де  $d_{mi}$ ,  $g_{mi}$ ,  $e_{nj}$  і  $h_{mj}$  – п'єзоекоєфіцієнти, використовувані у виразі (1.30) для опису прямого п'єзоелектру.

Обернений п'єзоелектт, так само, як і прямий, дозволяє визначити різні п'єзоекоєфіцієнти з експерименту, рис. 1.32.





*Рис. 1.32. Експериментальне визначення п'єзокоефіцієнтів у разі оберненого п'єзоефекту*

Для вимірювання п'єзомодуля  $d_{mi}$ , рис. 1.32, *а*, потрібно, по-перше, виміряти електричне поле, прикладене до кристала:  $E = U/t$  (де  $U$  – електрична напруга, подавана від низькоомного джерела живлення,  $t$  – товщина зразка). По-друге, за допомогою дилатометра визначити індуковану полем  $E$  механічну деформацію  $\Delta t$ , за якою можна знайти безрозмірну відносну деформацію  $x = \Delta t/t$ .

У разі оберненого п'єзоефекту п'єзокоефіцієнт  $e_{mj}$  визначити складніше, оскільки кристал має бути механічно затиснений ( $x = 0$ , рис. 1.32, *б*). Тому вимірювальний елемент, що визначає механічну силу  $F$ , яка розвивається п'єзоелементом площею  $S$  ( $X = F/S$ ), має бути вмонтованим у масивну опору, що забороняє п'єзоелектричну деформацію. Однак експериментальна реалізація такого методу не проста.

Відповідно до рівняння (1.35) можна, використовуючи обернений п'єзоефект, експериментально визначити також і коефіцієнти  $g_{mi}$  і  $h_{ni}$ , рис. 1.32, *в*, *г*. У цих експериментах п'єзоелектрик поляризується електричним джерелом струму з високим внутрішнім електричним опором, що забезпечує на п'єзоелектрику  $E \sim 0$ . У разі визначення коефіцієнта  $g_{mi}$  важливо забезпечити вільну деформацію п'єзоелектрика,

а, знайшовши  $h_{ni}$ , цю деформацію варто вилучити, а вимірювати механічне напруження.

Вираження п'єзоелектричного ефекту чотирма різними коефіцієнтами виправдано різними прикладами технічного застосування п'єзоелектриків. Наприклад, вибираючи п'єзоелектрики для **випромінювачів ультразвуку**, які зазвичай використовують в ехолотах та гідролокаторах (у домашній техніці – у пральних машинах), потрібно генерувати великі механічні деформації під впливом електричної напруги. Для оцінювання ефективності різних п'єзоелектричних матеріалів їх треба порівнювати за величиною п'єзомодуля  $d$  (відповідно до рівняння  $x = dE$ ).

Як **приймачі ультразвуку** також застосовують п'єзоелементи, але вимоги до них інші: потрібно використовувати прямий п'єзоэффект, за якого була б максимальна електрична напруга від механічно затисненого п'єзоелектрика – «датчика зусиль», тобто оціночним є коефіцієнт  $g$ . Отже, тут кращі п'єзоелектрики ті, що мають високий коефіцієнт  $g = d/\epsilon_0\epsilon$ . В інших випадках, наприклад для оцінювання ефективності роботи п'єзоелектричних **адаптерів**, важливими будуть коефіцієнти  $h$  і  $e$ .

Наведені вище рівняння п'єзоэффекту (як прямого, так і оберненого) характеризують різні зв'язки між механічними параметрами  $X$  та  $x$  і електричними параметрами  $P$  і  $E$ . Тому ці рівняння можна подати у вигляді діаграми – «п'єзоелектричного квадрата» (рис. 1.33), по кутах якого розміщено параметри  $x, X, P$  і  $E$ .

У лівих вершинах квадрата показано **механічне напруження** та деформацію, а їх **лінійний зв'язок**, зображений прямою лінією, символічно характеризує різне подання закону Гука:  $x = sX$  або  $X = cx$ .

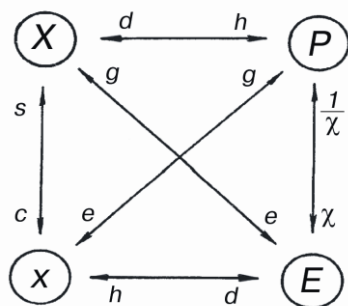


Рис. 1.33. Схема, що пояснює зв'язок різних описів п'єзоэффекту залежно від електричних і механічних граничних умов

Праві вершини зображеного на рис. 1.33 «квадрата» характеризують *електричне поле*  $E$  й поляризованість  $P$ , а з'єднувальна лінія, відповідно, тільки *електричну взаємодію*:  $P = \epsilon_0 \chi E$ ,  $E = (\epsilon_0 \chi)^{-1} P$ .

Горизонтальні лінії діаграми (рис. 1.33), а також діагоналі квадрата характеризують усі *лінійні рівняння прямого і оберненого п'єзоефектів*. Біля прямих ліній цих зв'язків зображено п'єзокоєфіцієнти. П'єзокоєфіцієнт, що біля стрілки на лінії зв'язку, має бути помножений на найближчий до нього параметр. Наприклад, верхній лінії п'єзоелектричного квадрата відповідають рівняння п'єзоефекту  $P = dE$  та  $X = hP$ , а нижній лінії – рівняння  $x = dE$  та  $E = hx$ .

Вже було відмічено, що тільки у 20 класів кристалів (з 32 класів) – може спостерігатися п'єзоелектрика. Усі ці класи – *нецентросиметричні*, вони перелікуються в табл. 1.6.

Умовні позначення цих класів подано за міжнародною класифікацією (зокрема основні елементи симетрії, що породжують інші, властиві для цього класу). Указано кількість відмінних від нуля компонент тензорів пружної жорсткості (або піддатливості) усіх класів, а також кількість ненульових компонент тензорів п'єзокоєфіцієнтів (відповідно до матриці, показаної на рис. 1.30, б).

Видно, що з підвищенням симетрії кристалів кількість незалежних компонент тензорів стає меншою. Кількість ненульових компонент п'єзомодулів знижується до 2 або 3 останніх з наведених у табл. 1.6 класів п'єзоелектричних кристалів, причому з них *незалежною* виявляється тільки одна компонента. Такі п'єзоелектрики – найлегші об'єкти для дослідження.

Матриця пружних постійних  $c_{ij}$  й обернена їй матриця пружних піддатливостей  $s_{ij}$  симетрична відносно діагональних компонент таблиці з  $6 \times 6$  елементів, і тому в загальному випадку кількість незалежних компонент у ній дорівнює 21, що характерно для триклинних кристалів. Збільшення кількості елементів симетрії в кристалі зумовлює зростання нульових компонент матриці та зменшення кількості її незалежних компонент, і для найбільш симетричних кубічних кристалів у матриці постійних коефіцієнтів пружності нараховується лише три незалежні компоненти з 12 ненульових.

Наприклад, наявність простої осі четвертого порядку, розміщеної паралельно осі  $x_3$ , приводить до таких співвідношень:

$$c_{11} = c_{22}, \quad c_{13} = c_{23}, \quad c_{44} = c_{55}, \quad c_{16} = -c_{26},$$

$$c_{14} = c_{15} = c_{24} = c_{25} = c_{34} = c_{35} = c_{36} = c_{45} = c_{46} = c_{56} = 0.$$

Отже, для кристалів точкових груп 4,  $\bar{4}$  маємо сім незалежних постійних пружності (за 16 ненульових та 20 нульових компонент):  $c_{11}$ ,  $c_{33}$ ,  $c_{12}$ ,  $c_{13}$ ,  $c_{44}$ ,  $c_{66}$  і  $c_{16}$ .

Таблиця 1.6.

**Кількість компонент основних «матеріальних» тензорів у п'єзоелектричних класах кристалів**

Симетрія кристала	Кристалографічна Система (сингонія)	Число ненульових компонентів тензора, $\epsilon_{ij}$	Число незалежних компонент тензора, $\epsilon_{ij}$	Число ненульових пружних модулів $c_{mn}$	Число незалежних пружних модулів $c_{mn}$	Число ненульових компонентів тензора $d_{in}$	Число незалежних компонентів тензора $d_{in}$
1	Три- клинна	9	6	36	21	18	18
2	Моно- клинна	5	4	20	13	8	8
$m$		5	4	20	13	10	10
222	Ромбіч- на	3	3	12	9	3	3
$mm2$		3	3	12	9	5	5
4	Тетра- гональ- на	3	2	16	7	7	4
$\bar{4}22$		3	2	12	6	2	1
$\bar{4}$		3	2	16	7	7	4
$4mm$		3	2	12	6	5	3
$\bar{4}2m$		3	2	12	6	3	2
3	Тетраго- нальна (Ромбіч- на)	3	2	24	7	13	6
$32$		3	2	18	6	5	2
$3m$		3	2	18	6	8	4
$\bar{6}$	Гекса- гональ- на	3	2	12	5	7	4
$\bar{6}$		3	2	12	5	6	2
622		3	2	12	5	2	1
$6mm$		3	2	12	5	5	3
$6m2$		3	2	12	5	3	1
$\bar{2}3$	Кубічна	3	1	12	3	3	1
$\bar{4}3m$		3	1	12	3	3	1
$\infty \cdot m$	П'єзоке- рамічна текстура	3	2	16	7	5	3

Що стосується **центросиметричних** кристалів (цих класів симетрії в табл. 1.6 не наведено), то в них усі 18 компонент п'єзоефіцієнтів дорівнюють нулеві, тобто в них лінійного електро-механічного ефекту – п'єзоэффекту – немає, але виявляється квадратичний ефект – електрострикція.

**Поляризована** п'єзоелектрична кераміка, широко використовується в сучасній техніці, – це **текстура**, яка характеризується віссю симетрії нескінченного порядку ( $\infty$ ) та площиною симетрії  $m$ , що проходить через цю вісь. Полярна вісь симетрії  $\infty$  порядку спрямована в кераміці вздовж напрямку електричного поля, яке прикладається ззовні в разі штучної «поляризації» кераміки. Позначення поляризованої текстури  $\infty \cdot m$  відповідає позначенню полярного вектора й узгоджується із «симетрією конуса» (див. рис. 1.5). Після вимикання «поля поляризації» така структура довгостроково зберігається і має такий набір пружних параметрів та п'єзоефіцієнтів, який відповідає тетрагональним кристалам класу  $4mm$  (табл. 1.6).

Зазвичай неполяризована ізотропна сегнетоелектрична кераміка після синтезу має «симетрію кулі» (максимально можлива висока симетрія у твердій речовині). Ця «симетрія кулі» перетворюється в нецентросиметричну текстуру  $\infty \cdot m$  (із «симетрією конуса») за допомогою «електричної поляризації». У процесі цієї технології, застосованої в сильному електричному полі за підвищеної температури, сегнетоелектричні домени, спочатку орієнтуються в кераміці хаотично, а потім переорієнтуються уздовж прикладеного поля, формуючи стійку уніполярну текстуру доменів.

### **1.3.4. Ефективна діелектрична проникність п'єзоелектриків**

Різні механізми електричної поляризації розглядалися вище у підрозділі 1.2.4. В полярних кристалах – п'єзоелектриках і піроелектриках – на порівняно низьких частотах до «фундаментальної» діелектричної проникності, зумовленої мікроскопічними процесами поляризації (іонної, електронної, дипольної), додається «діелектричний внесок», пов'язаний з електромеханічною  $\epsilon_{EM}$  або електротепловою  $\epsilon_{ET}$  реакцією всього досліджуваного зразка як цілого. Цей вплив на властивості діелектриків інколи зберігається й у мікрохвильовому діапазо-

ні – у вигляді підвищення діелектричних втрат у речовинах, що містять у своїй структурі полярну фазу.

Далі розглядається тільки **п'єзоелектричний** діелектричний внесок  $\epsilon_{\text{ЕМ}}$ . Індукована електричним полем  $E$  поляризація  $P$  характеризується індукцією:  $D = \epsilon_0 \epsilon E = \epsilon_0 E + P$ , де  $\epsilon_0$  – електрична стала (у системі СІ) і  $\epsilon$  – діелектрична проникність. У п'єзоелектрику, що вільно деформується, необхідно враховувати п'єзоэффект:  $P = -ex$ , де  $e$  – п'єзомодуль;  $x$  – механічна деформація:

$$D = \epsilon_0 \epsilon E + ex. \quad (1.36)$$

Тим же п'єзомодулем  $e$  характеризується і **електропружний внесок** у механічну напругу  $X$ : до закону Гука, поданому у вигляді  $X = cx$  ( $c$  – стала пружності), додається **зворотний п'єзоэффект**  $X = -eE$ , у такий спосіб:

$$X = cx - eE. \quad (1.37)$$

Умовою вільної деформації п'єзоелектрика в електричному полі є відсутність у ньому механічних деформацій ( $X = 0$ ), внаслідок чого з рівняння (1.37) випливає:

$$x = eE/c.$$

Підставивши цей вираз в рівняння, отримаємо:

$$D = \epsilon_0 \epsilon E + (e^2/c)E = (\epsilon_0 \epsilon + e^2/c)E. \quad (1.38)$$

Як видно з виразу (1.37) і рис. 1.34, п'єзоелектрична реакція підвищує електричну індукцію. У закріпленому (затиснутому) кристалі, у якому п'єзодеформації неможливі ( $x = 0$ ), поле  $E_1$  індуктує  $D_1 = \epsilon_0 \epsilon^x E$ . У вільному кристалі ( $X = 0$ ) у такому ж полі  $E_1$  індукція більша – вона становить  $D_2 = \epsilon_0 \epsilon^X E$ .

П'єзореакція є додатковим механізмом електричної поляризації, тому що імітує відповідний внесок у діелектричну проникність. Якщо п'єзоелектрик є механічно затиснутим, то  $\epsilon = \epsilon^x$ , а якщо він вільний, то  $\epsilon = \epsilon^X$ . З рівняння випливає співвідношення між  $\epsilon^x$  і  $\epsilon^X$ :

$$\epsilon^X = \epsilon^x + e^2/\epsilon_0. \quad (1.39)$$

На **низькій частоті** вимірюють  $\epsilon^X$ , оскільки п'єзореакція у зразку встигає вільно ( $X = 0$ ) встановлюватися і робить свій внесок у діелектричну проникність. На **надвисокій частоті**, набагато вищій від частоти п'єзорезонансів, коли через власну механічну інерцію досліджу-

ваного зразка його п'єзодеформація в зовнішньому полі неможлива ( $x = 0$ ), визначають  $\epsilon^x$ . порівняння діелектричних проникностей вільних і затиснутих п'єзоактивних кристалів показано на рис. 1.35, а, б – на прикладі найбільш відомих і добре вивчених сегнетоелектриків.

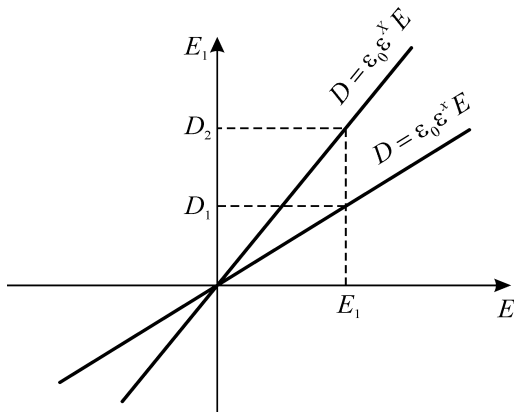


Рис. 1.34. Електрична індукція  $D$  залежно від поля  $E$  для вільного ( $X = 0$ ) і затиснутого ( $x = 0$ ) п'єзоелектрика

У кристалах сегнетової солі п'єзоэффект спостерігається у всьому дослідженому інтервалі температур. Тому всюди в інтервалі досліджень  $\epsilon_{11}^x > \epsilon_{11}^x$ . В околі сегнетоелектричних точок Кюрі ефект впливу п'єзозатиску особливо великий:  $\epsilon^x/\epsilon^x \approx 50$ .

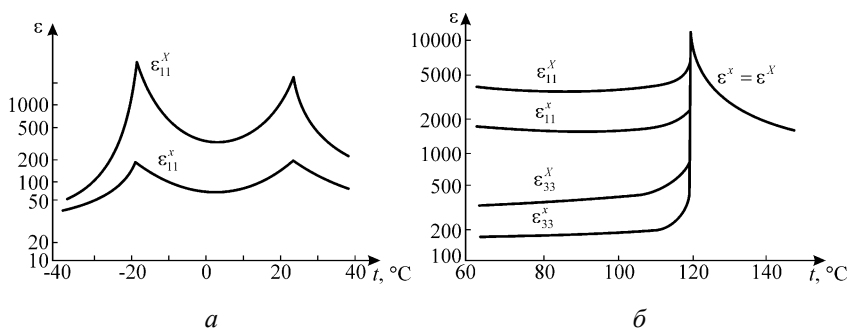


Рис. 1.35. Температурна залежність діелектричної проникності вільних (на частоті  $10^3$  Гц) і затиснутих (на частоті  $10^{10}$  Гц) кристалів: а – сегнетової солі; б – титанату барію

У титанаті барію вище від точки Кюрі в кубічній (центросиметричній) фазі  $\epsilon^X = \epsilon^x = \epsilon$ , оскільки п'єзоефекту немає. Нижче від точки Кюрі  $T_K = 120^\circ \text{ C}$  в однодомному (поляризованому) кристалі  $\text{BaTiO}_3$   $\epsilon_{11}^X > \epsilon_{11}^x$  і  $\epsilon_{33}^X > \epsilon_{33}^x$ , причому поблизу кімнатних температур їх відношення дорівнює приблизно 2. У поляризованої сегнетоп'єзокераміки це відношення  $\epsilon^X/\epsilon^x < 2$ .

### 1.3.5. Електрострикція і п'єзоефект

На відміну від оберненого п'єзоефекту, що характеризується *лінійною* («*непарною*») залежністю деформації від електричного поля, електрострикція являє собою квадратичний («*парний*») ефект. Знак деформації при електрострикції *не залежить від напрямку електричного поля*, причому вздовж прикладеного поля у більшості твердих діелектриків спостерігається розширення діелектрика ( $x > 0$ ). У не надто великих електричних полях величина електрострикції для нецентросиметричних діелектриків у 100–1000 разів менша від п'єзоефекту. Тільки в дуже великих електричних полях електрострикційна деформація може зрівнятися з п'єзоелектричною.

Ідеально виконані граничні умови для електрострикції такі самі, що й для п'єзоефекту. Залежно від того, чи є діелектрик електрично й механічно вільний чи затиснений, залежність  $x$  або  $X$  від  $E$  або  $P$  можна описати чотирма рівняннями. Розглянемо лише електрострикцію для *механічно вільних* діелектриків. Тоді для  $E = 0$  і  $D = 0$  відповідно маємо:

$$\begin{aligned} x_{mn} &= Q_{mnkl} P_k P_l + Q'_{mnklgh} P_k P_l P_g P_h + \dots \\ x_{mn} &= R_{mnkl} E_k E_l + R'_{mnklgh} E_k E_l E_g E_h + \dots ; \end{aligned} \quad (1.40)$$

У рівняннях (1.40), звичайно, досить враховувати тільки перші члени рядів, квадратичні за ступенями поляризованості або електричного поля. Лише в особливому випадку *гігантської електрострикції* в сегнетоелектриках з розмитим ФП у розкладах (1.40) у ряд доводиться утримувати два або навіть три члени ряду:

$$x(E) = RE^2 + R'E^4 + R''E^6. \quad (1.41)$$

Коефіцієнти електрострикції  $Q_{mnkl}$  і  $R_{mnkl}$  ( $m, n, k, l = 1, 2, 3$ ) являють собою *тензори четвертого рангу*. Унаслідок симетричності тензора деформацій ці тензори мають не 81 незалежну компоненту, а



«тільки» 36. На практиці для вираження електрострикції використовують *матричний запис* компонент тензора четвертого рангу  $Q_{ij}$  та  $R_{ij}$ , де  $i, j = 1, 2, \dots, 6$ .

Оскільки тензори четвертого рангу (пружна жорсткість  $c$  й пружна піддатливість  $s$ ) у матричному записі симетричні, то й для низькосиметричних кристалів існує, як максимум, 21 незалежна компонента. Тензори електрострикції у граничному випадку самої низької симетрії можуть мати всі  $6 \times 6 = 36$  *незалежних компонент*. Але на практиці ці складні випадки не трапляються: більшість з цих компонент зазвичай дорівнюють нулеві.

Із підвищенням симетрії діелектриків кількість ненульових компонент тензорів  $Q_{ij}$  і  $R_{ij}$  істотно зменшується, але ніколи не буває такого випадку (як у разі п'єзоефекту для  $d_{ni}$ ), щоб у нуль перетворилися **усі** компоненти тензорів електрострикції. Навіть для найвищої симетрії, тобто для ізотропного середовища, залишаються дві компоненти:  $Q_{11}$  і  $Q_{12}$  (або  $R_{11}$  і  $R_{12}$ ), що характеризують відповідно *подовжнє розширення* і *поперечне стискування* діелектрика в електричному полі. Саме цей випадок найчастіше використовують на практиці, оскільки гігантську електрострикцію на практиці застосовують у неполяризованій сегнетоелектричній кераміці.

Тензор електрострикції  $Q_{ij}$  більше відповідає «істинній» електрострикції, оскільки його компоненти незначно відрізняються для різних твердих тіл і слабо залежать від зміни зовнішніх умов. Навіть у сегнетоелектриках компоненти тензора  $Q_{ij}$  мало змінюються зі зміною температури та частоти і майже не залежать від полів. Тому далі вважається, що саме  $Q_{ij}$  характеризує **фундаментальний електромеханічний зв'язок** атомів, іонів або молекул у тій чи іншій структурі діелектрика. Навпаки, компоненти тензора  $R_{ij}$  дуже залежать від діелектричної проникності, а отже, залежать і від температури, від частоти та від прикладеного поля, – усі ці умови істотно впливають на значення діелектричної проникності.

Саме тому для сегнетоелектриків, у яких діелектрична проникність  $\epsilon$  може перевищувати  $10^4$  (вона в тисячі разів більша за  $\epsilon$  звичайних діелектриків), електрострикційна деформація може досягати таких самих значень, що й п'єзоелектрична деформація, тобто вона стає гігантською *за коефіцієнтами*  $R_{ij}$  (але не за коефіцієнтами  $Q_{ij}$ ). Гігантську електрострикцію використовують для безгістерезисного

керування мікропереміщеннями (у так званих «актюаторах»), а також вона дає змогу керувати *електроіндукованим п'єзо ефектом*.

Електричне керування параметрами електронних схем, зокрема *електричне керування п'єзо ефектом*, становить великий науково-технічний інтерес. П'єзоелектричні властивості, змінені під впливом електричного (керуючого) поля, набувають застосування в електрично керованих лініях затримки, у пристроях на поверхневих акустичних хвилях (ПАХ), зокрема в конвольверах, а також для електричної перебудови частоти п'єзоелектричних фільтрів.

У п'єзоелектриках, сегнетоелектриках і параелектриках механізми електричного керування п'єзоактивністю розрізняються, хоча всі вони зводяться до керування швидкістю звуку через зміну в електричному полі пружної піддатливості (пружної жорсткості).

Типову для п'єзоелектричних кристалів залежність зміни швидкості звуку від електричного зміщення показано на рис. 1.34. Кристал – ніобат літію – це п'єзоелектрик (і сегнетоелектрик) зі спонтанною поляризацією (полярною структурою) і симетрією  $3m$  (табл. 1.6). Швидкість звуку  $v_0$  у кристалі  $\text{LiNbO}_3$  змінюється в електричному полі всього на соті частки відсотка, що, однак, цілком достатньо для ефективного керування пристроями на поверхневих акустичних хвилях (ПАХ, їх розглянуто далі). Лінійність характеристики  $\{\Delta v/v_0\}(E)$  свідчить про те, що в полярному кристалі  $\text{LiNbO}_3$  існує сильне внутрішнє кристалічне поле  $F_0$ , яке визначає його п'єзоелектричні властивості. Зовнішнє (керуюче) поле  $E$ , навіть у разі наближення за величиною до поля електричного пробую, залишається однак дуже малим порівняно з внутрішнім кристалічним ( $F_0 > E$ ).

Ефективнішого електричного керування швидкістю звуку  $v_{\text{зв}}$  можна домогтися в сегнетокераміці, яку після поляризації можна перетворити в п'єзоелектричну текстуру, (рис. 1.36, б). Тут внутрішнє кристалічне поле порівнянне з керуючим електричним полем, яке у процесі переорієнтування сегнетоелектричних доменів істотно впливає на швидкість звуку  $v_{\text{зв}}$ .

Механізм змінювання швидкості звуку в електричному полі в цьому випадку складний: одночасно впливають і ефект *підвищення пружності* п'єзоелектрика внаслідок доменної орієнтації, і *електрострикційний внесок*, який спричиняє збільшення внутрішніх напружень між кристалітами кераміки, і *зміна діелектричної проникності* сегнетоелектричної п'єзокераміки в керуючому електричному полі.

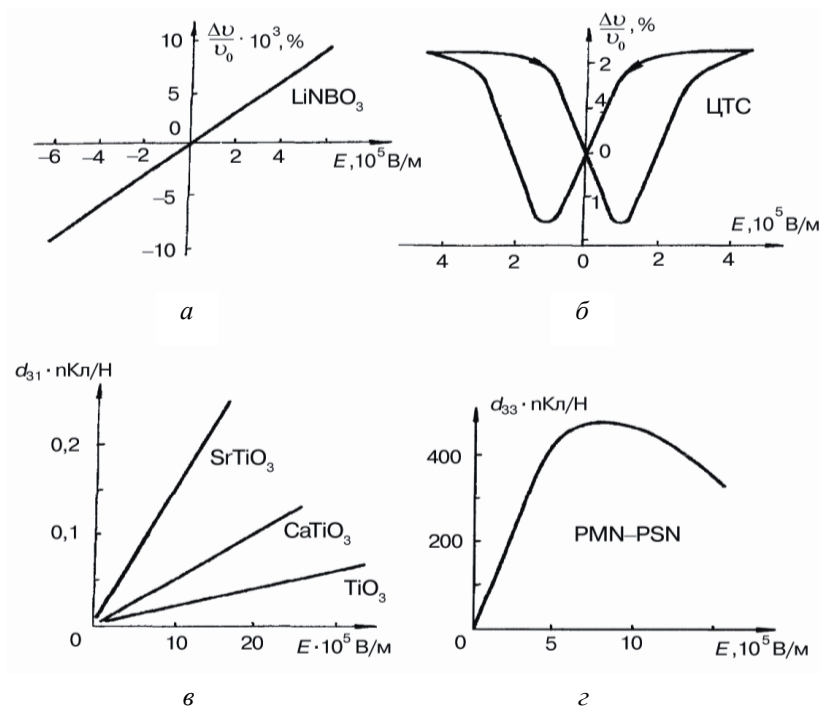


Рис. 1.36. Електроіндукований п'єзоелектричний ефект:  
 а – кристал ніобату літію, застосований у керованих лініях затримки;  
 б – кераміка ЦТС, що не піддавалася процесові термічної поляризації; в –  
 параелектрична кераміка з підвищеною діелектричною проникністю;  
 г – спеціальна електрострикційна кераміка (з розмитим ФП)

Прагнення сегнетоелектричних доменів зберегти отриману в прикладеному полі орієнтацію призводить до гістерезису (післядії) у характеристиці керування, що вкрай небажано для практичних пристроїв.

У прикладах електричного керування п'єзо ефектом, поданих на рис. 1.36, а, б, аналізується зміна п'єзоелектричних властивостей матеріалів в електричному керуючому полі: у першому випадку – для нецентросиметричного кристала, у другому – для нецентросиметричної текстури. Однак п'єзо ефект може бути індукований електричним полем у неполярному (центросиметричному) діелектрику. Залежність поперечного п'єзомодуля  $d_{31}$  від електричного поля зміщення показано на

рис. 1.36, в для трьох різних центросиметричних діелектриків. У той час, коли немає електричного поля, п'єзоефект у таких структурах не можливий. Але, як видно з рис. 1.34, в, г, п'єзоефект у діелектриках може бути *електроіндукованим*, а не тільки електрокерованим, як було показано на рис. 1.36, а, б.

Електричне поле внаслідок електрострикції перетворює структуру *будь-якого* ізотропного діелектрика в нецентросиметричну, індуюючи в ньому електромеханічний зв'язок – п'єзоактивність. У діелектриках з малою діелектричною проникністю  $\epsilon$  цей ефект настільки незначний, що його важко навіть виявити (через дуже малу електрострикцію). У діелектриках з підвищеним значенням  $\epsilon$  електроіндукований п'єзоефект вже помітніший, хоча наведений зовнішнім полем п'єзомодуль порівняно невеликий. Характеристики для керамік оксиду титану (рутилу) зі значенням  $\epsilon \sim 100$ , титанату кальцію  $\text{CaTiO}_3$  з  $\epsilon \sim 150$  і титанату стронцію  $\text{SrTiO}_3$ , у якому  $\epsilon \sim 300$ , показано на рис. 1.36, в.

Електроіндукований п'єзоефект не тільки дозволяє пояснити мікроскопічну природу електромеханічного зв'язку, але й знаходить технічне застосування (в актюаторах, п'єзореzonаторах і фільтрах з електрично перенастроюваною частотою резонансу та керованою смугою пропускання).

### *1.3.6. Механізми електромеханічного зв'язку*

Електромеханічний зв'язок у твердих тілах, тобто їх механічна реакція на електричний вплив, виявляється у двох основних ефектах – *електрострикції* та *п'єзоелектриці*. У цьому навчальному посібнику розглянуто тільки *однорідні* механічні деформації й *однорідні* електричні поля, однакові у всьому кристалі або текстурі. У разі неоднорідних деформацій можливі й інші електромеханічні явища, наприклад, флексоелектричний ефект, досить важливий для рідких кристалів.

Електрострикція *квадратична* не має *оберненого ефекту* і властива всім непровідникам; п'єзоефект – *лінійна* й *обернена властивість* тільки нецентросиметричних кристалів і текстур. Проте п'єзоелектрику можна уявити явищем, *похідним від електрострикції* (рис. 1.37).

Як було показано у підрозділі 1.2, електричну поляризацію супроводжує механічне зміщення всіх іонів кристала. Завдяки несиметричному потенціальному рельєфу (зумовленому короткодією сил від-

птовхування та далеко дією сил притягання іонів) у результаті іонних зміщень деформується весь кристал, тобто відбувається *електрострикція*. Зазвичай у процесі електрострикції кристал розширюється уздовж деякого напрямку  $l$  прикладеного поля, а в поперечному напрямі (уздовж осі 2) кристал стискається. Відносна деформація розтягування  $\Delta l/l = x_1$  і деформація стискування  $x_2$  описуються співвідношеннями:

$$x_1 = R_{11}E^2_1, \quad x_2 = R_{12}E^2_2,$$

де  $R_{11} > 0$  і  $R_{12} < 0$  – коефіцієнти електрострикції.

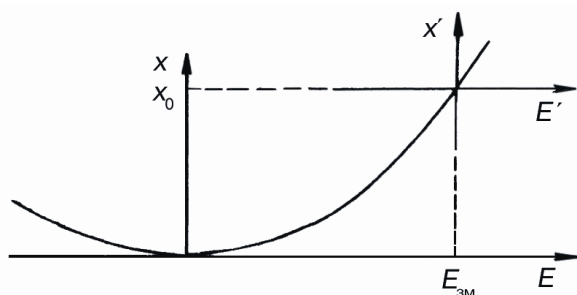


Рис. 1.37. Порівняння п'єзоелектричного ефекту й електрострикції

Парна залежність деформації від поля відповідає тому, що зі зміною знака  $E$  деформації  $x_1$  і  $x_2$  знака не змінюють. Таким чином, спостерігається *квадратичний електромеханічний ефект* (електрострикція).

У випадку *лінійного електромеханічного ефекту* (оберненого п'єзоефекту) вихідна структура кристала (у полі  $E = 0$ ) має бути нецентросиметричною, наприклад, полярною. Завдяки особливостям електронної взаємодії катіони й аніони в полярному кристалі *спонтанно* зміщені, що зумовлює мимовільну поляризованість структури, спрямовану уздовж осі 1. Із простих **двойонних** полярних кристалів можна відзначити, наприклад, цинкіт  $\text{ZnO}$  та сульфід кадмію  $\text{CdS}$ . За низьких температур молекулярні кристали  $\text{HBr}$  або  $\text{HCl}$  також спонтанно утворюють просту полярну структуру без прикладання зовнішніх полів.

Внутрішній кристалічний (спонтанний) розподіл електричних зарядів можна умовно характеризувати «ефективним внутрішньо-кристалічним полем»). Якщо вона достатньо велике, то зовнішнє електричне поле може призвести тільки до деякого збільшення взаємного спонтанного зміщення іонів, або до його зменшення, але *не змінює*

загального напрямку внутрішньої поляризації. На відміну від електрострикції, що виникає в електричному полі, деформація  $x_1 = \Delta l/l$  залежить не тільки від величини, але й від полярності поля  $E$ , тобто електромеханічний ефект виявляється непарним. Деформація  $x_1$  (поздовжній обернений п'єзоэффект) і деформація  $x_2$  (поперечний обернений ефект) описуються виразами

$$x_1 = d_{11}E_1, \quad x_2 = d_{12}E_1,$$

де  $d_{11}$  і  $d_{12}$  – відповідні п'єзомодулі.

Лінійність електромеханічного ефекту зумовлено, очевидно, власною полярністю вихідного кристала. Оскільки саме *полярність кристала* зумовлює лінійний (непарний) зв'язок електричного поля з механічною деформацією кристала, розглянемо можливі причини існування або виникнення полярних властивостей кристалів і текстур.

По-перше, полярна (*спонтанно* поляризована) структура може бути наслідком власних асиметричних електронних взаємодій атомів тих чи тих кристалів. Ці взаємодії сприяють утворенню внутрішнього кристалічного поля та спонтанних електричних моментів кристалів (у результаті вони – нецентросиметричні). Якщо жорсткість зв'язків велика (тобто «ефективне внутрішньо-кристалічне поле» велике й не може переорієнтуватися зовнішнім електричним полем, то кристал належить до *піроелектриків*. Якщо зовнішнє електричне поле може змінювати орієнтацію «ефективного внутрішньо-кристалічного поля», то кристал – *сегнетоелектрик*. Усі полярні кристали (і сегнетоелектрики, і піроелектрики) – нецентросиметричні і тому всі вони є п'єзоелектриками.

По-друге, полярна структура може бути індукована в кристалах і текстурах прикладеним ззовні електричним полем. *Наведена полярна структура* в принципі не відрізняється від власної, рівноважної полярної структури. Отже, прикладаючи до діелектрика сильне електричне поле зміщення  $E_{зм}$ , можна зробити «полярними» як прості кубічні кристали типу NaCl, так і атомні (гомеополярні) кристали типу алмазу (C, Si, Ge) і також різні тверді аморфні речовини. Якщо ці діелектрики мають досить досконалу структуру, то наведені полярність і лінійний електромеханічний ефект зберігаються в них тільки під час дії поля  $E_{зм}$ . У разі високої концентрації дефектів під дією поля зміщення в раніше неполярних діелектриках створюється *поляризована текстура дефектів* і виникає *залишкова (електретна) поляризація*. Тому навіть

після вимикання поля зміщення  $E_{\text{зм}}$  у таких діелектриках як електрет може спостерігатися лінійний електромеханічний ефект.

Отже, лінійний електромеханічний ефект – характерну властивість полярних структур – можна сприймати як *лінійаризовану електрострикцію*. Електричне поле зміщення, прикладене ззовні, як і внутрішнє кристалічне поле, дещо змінює первісну структуру: початок координат «вихідної» центросиметричної структури ( $x = 0, E = 0$ ) внаслідок електрострикції в полі  $E_{\text{зм}}$  зміщується в точку  $(x_0, E_{\text{зм}})$  – нову вихідну позицію вже «полярної» структури (рис. 1.37). У цій області, «на крилі» квадратичної електрострикційної залежності  $x'(E')$ , невелике порівняно з полем  $E_{\text{зм}}$  електричне поле  $E'$  призводить практично до лінійної залежності  $x'(E')$  – до п'єзоелектричного ефекту

$$x' = d'E.$$

Відповідний цій моделі п'єзомодуль:  $d' = 2\epsilon_0\epsilon^2QE_{\text{зм}}$  розраховується у підрозділі 3.6. Неодмінна умова п'єзоактивності – це полярність кристалів або полярні напрями в їх структурі. Дійсно, із наведених у табл. 1.6 двадцяти п'єзоелектричних класів кристалів 10 класів *полярні* в одному з напрямів тільки класи 1, 2, 3, 4, 6, *m*, *mm2*, *3m*, *4mm*, *6mm*. Це не тільки п'єзоелектрики, а передусім піроелектрики. Якщо такий полярний кристал не розбивається на домени (тобто не є сегнетоелектриком), то п'єзоэффект у ньому спостерігається неодмінно. Якщо полярний кристал – сегнетоелектрик і має *полідоменну структуру*, то «інтегральний» п'єзоэффект у ньому може не виявлятися, хоча в кожному домені спостерігається п'єзоэффект. Однак з полідоменних сегнетоелектриків (зокрема із сегнетокераміки) п'єзоелектрики одержують попередньою електричною поляризацією за підвищеної температури, унаслідок чого велика частина доменів орієнтуються, утворюючи полярну текстуру.

Крім 10 полярних класів, у табл. 1.6 наведено 10 класів кристалів, що мають у своїй структурі полярні напрями, але в цілому все-таки не полярних (структурно скомпенсованих) кристалів: 222, 422,  $\bar{4}$ ,  $\bar{4}2m$ , 32, 6, 622,  $\bar{6}m2$ , 23,  $\bar{4}3m$ . Це – так звані «істинні п'єзоелектрики» (які не є одночасно піроелектриками або сегнетоелектриками). *Компенсація полярних напрямів* у них може відбуватися як в одній із площин, як то, наприклад, спостерігається у класах 622,  $\bar{6}m2$  і 32 (відзначимо, що до класу 32 належить кварц), так і в об'ємі кристала

(клас  $\overline{43m}$ ). Усі ці *полярно-нейтральні* кристали нецентросиметричні, що й обумовлює їх п'єзоактивність.

Для з'ясування *мікроскопічної природи* електромеханічного зв'язку доцільно розглянути саме прості структури, у яких він індукється зовнішнім електричним полем. У підрозділі 1.2.5 було розглянуто модель нескінченного одноатомного кристала, у якому можливі тільки акустичні коливання  $LA$  і  $TA$ . Вони електрично не активні (не дають внеску в поляризацію). Електрична поляризація в *одноатомних* кристалах – тільки електронна, тобто в їхньому електричному полі відбувається тільки зміщення електронної оболонки кожного атома відносно ядра. Ця «швидка» поляризація обумовлює *оптичний внесок* у діелектричну проникність  $\epsilon_{\text{опт}}$ , який випробовує *дисперсію* за частот близько  $10^{16}$  Гц. Такий атомний кристал неполярний, центросиметричний, і п'єзоэффект у ньому не виявляється (це такі кристали, як алмаз, силіцій, германій).

Але у разі прикладення ззовні електричного поля ситуація змінюється. У кристалі штучно індукуються полярність («нецентросиметричність»), бо внаслідок електронної поляризації кожен атом або кожна молекула, раніше електрично нейтральні, перетворюються в електричні диполі (рис. 1.36). Однак у «нескінченному» кристалі новий електромеханічний діелектричний внесок  $\epsilon_{\text{см}}$  не виникає: такий кристал завжди механічно затиснений і йому нікуди деформуватися, а його *власна механічна частота* дорівнює нулеві. Щоб виявлялася п'єзоелектрична деформація, кристал має бути скінченним; отже, для лінійного «ланцюжка диполів» потрібно ввести граничні умови. Слід зауважити, що такі диполі можуть не тільки бути індукованими зовнішнім електричним зміщенням, але й відображати особливий електронний зв'язок сусідніх іонів або зв'язок усередині полярної молекули, що й призводить до спонтанної поляризованої структури, у якій два найближчі іони зв'язані досить жорстко ( $c_1$ ), елементарні (дипольні) комірочки між собою – менш жорстко ( $c_2$ ), рис. 1.38, б.

Можливий варіант *граничних умов* показано на рис. 1.38, в: кристал закріплений з одного боку і вільний з другого боку (при цьому дозволені тільки *поздовжні деформації*). Передбачається, що жорсткість зв'язку  $c_1$  усередині диполя багато вища, ніж зв'язку  $c_2$  між елементарними комірками. Тому «полярну молекулу» (як реальну, що відповідає рис. 1.38, б, так і індуковану, показану на рис. 1.38, а, зображено на рис. 1.38, в так, що в одній «структурній одиниці» утриму-



ється елементарний електричний момент  $p_0$ . Одновимірний полярний кристал містить  $N$  таких диполів і має обмежену довжину  $l$  (без зовнішніх впливів). Цей кристал поляризований:  $P_c = Np_0/l$ .

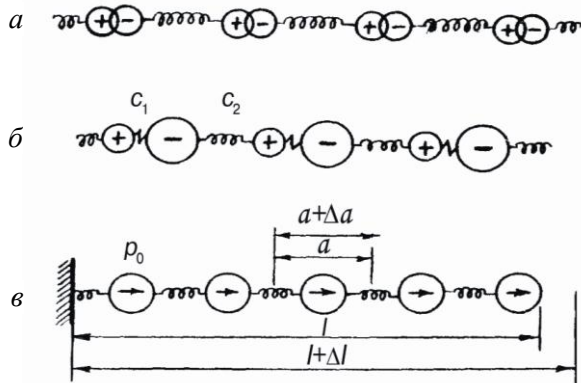


Рис. 1.38. Одновимірна модель для опису п'єзоелектричного ефекту

У разі поздовжнього п'єзоефекту за рахунок прикладених ззовні механічних зусиль кристал деформується, наприклад, розширюється на величину  $\Delta l$ . При цьому відносна деформація  $x = \Delta l/l$ . Унаслідок деформації змінюється поляризованість (питомий електричний момент). Зміна *поляризованості*  $P$  індукована деформацією  $x$ :

$$\begin{aligned} P_c + P &= Np_0/(l+\Delta l) = (Np_0/l)/(1+\Delta l/l) \approx \\ &\approx (Np_0/l)(1-x), \\ P &= -P_c x. \end{aligned} \quad (1.42)$$

Знак « $-$ » означає, що поляризованість у разі позитивної деформації (розтягування) зменшується. Порівнюючи отриманий вираз з формулою для прямого п'єзоефекту за відповідних граничних умов, тобто  $P = ex$ , одержуємо, що  $-P_c = e$ . Обидва параметри збігаються й за одиницями виміру  $P_c = e = \text{Кл/м}^2$ .

Згідно з цією моделлю передбачається, що всі диполі зміщуються *синфазно* й на однакову відстань, що можливо тільки в *квазі-статичному* випадку – за низької частоти і зміни полів (механічного або електричного). За високих частот ситуація змінюється: *швид-*

кість поширення пружних хвиль у кристалах скінченна (зазвичай  $v_{зв} = 2000\text{--}6000$  м/с). Пружні хвилі зміщення відбиваються від граней кристала або текстури і можуть за досить високої частоти утворювати стоячі хвилі.

Чим більша частота, тим менша довжина пружної (акустичної) хвилі. Але в п'єзоелектриках хвиля пружних зміщень **електрично активна** – вона забезпечує електроємнісний внесок  $\epsilon_{ем}$ . За низької частоти довжина п'єзоелектрика менша за половину акустичної довжини хвилі. У разі п'єзоелектричного резонансу амплітуда коливань за такої самої величини поля збурення різко наростає, причому зміщення залишаються синфазними. У результаті за частоти резонансу  $\omega_p$  діелектричний внесок  $\epsilon_{ем}$  різко підвищується. Із підвищенням частоти зміщення диполів стають *протифазними* відносно поля збурення, й  $\epsilon_{зм}$  стає від'ємною величиною (антирезонанс за частоти  $\omega_a$ ). Випадок антирезонансу цілком аналогічний випадкові  $D = 0$ ; на рис. 1.27 це відповідає частоті, за якої  $\epsilon(\omega) = 0$ . Резонансні властивості п'єзоелектричної квазіодновимірної пластинки можна описати *резонансним контуром* із двома конденсаторами й індуктивністю.

П'єзорезонанси повторюються, якщо довжина «п'єзоелектричного стрижня» стає кратною  $\lambda/2$ , тобто, якщо  $l = \lambda$  і  $l = 3\lambda/2$ ,  $l = 2\lambda$  і т. д. Це супроводжується множинними резонансними сплесками за частотною залежності діелектричної проникності (див. рис. 1.25). Поступово зі збільшенням частоти амплітуда цих сплесків стає дедалі меншою й електроємнісний внесок  $\epsilon_{ем}$  поступово зникає. Очевидно, що частота резонансів, пов'язаних з  $\epsilon_{ем}$ , залежить не тільки від властивостей кристала, але й від його геометричних розмірів.

### 1.3.7. П'єзоелектричний резонанс

Резонанс (від лат. *Resono* – відгукуватися) – це різке зростання амплітуди вимушених коливань, яке настає при наближенні частоти зовнішнього впливу до деяких значень (*резонансних частот*), що визначаються властивостями системи. Збільшення амплітуди коливань є лише наслідком резонансу, а її причина – збіг зовнішньої частоти (що збуджує систему) із внутрішньою (власною) частотою коливальної системи. За допомогою явища резонансу можна виділити або підсилити навіть дуже слабкі періодичні коливання. При резонансі на

деякій частоті коливальна система виявляється особливо чуйною на дію збуджуючої сили. Ступінь чуйності в теорії коливань описується величиною, званою добротністю.

Резонансні коливання у твердому пружному тілі спостерігаються тоді, коли частота збуджуючої сили виявляється близькою до частоти його власних коливань. Будь-який механічний елемент характеризується масою, пружністю і показником, що характеризує незворотні енергетичні втрати, наприклад, тертям або випромінюванням коливань у навколишнє середовище. Відомо, що механічний елемент чинить опір впливу зовнішньої сили і в ньому виникають реактивні сили (сили протидії), обумовлені масою, пружністю, тертям. Сучасна механіка широко використовує поняття механічного опору для вирішення різних механічних завдань, що переважно стосуються коливань реальних систем.

Кожен механічний елемент (маса, пружність, тертя) надає протидію (реакцію) силі, що на нього впливає, і тому коливальна швидкість їх руху залежить не тільки від величини зовнішньої сили, але й від реакції механічного елемента. Для твердих тіл механічний опір будь-якого елемента визначається як відношення сили до коливальної швидкості.

Оскільки реакції маси, пружності і тертя при механічних коливаннях мають різний характер, механічний опір має комплексний характер. У разі зовнішньої періодичної сили механічний опір, обумовлений масою, зростає з частотою і дорівнює добутку маси на кругову частоту. Механічний опір, обумовлений пружністю, навпаки, обернено пропорційний круговій частоті і гнучкості елемента.

На низьких частотах реакція маси елемента незначна і може не братися до уваги, а значення реакції визначається пружністю елемента. Зі зростанням частоти реакція пружності зменшується, а реакція маси зростає і, нарешті, настає момент, коли на певній частоті механічні опори маси і пружності виявляються рівними і компенсують один одного. Формально ця компенсація пояснюється різницею знаків цих опорів. Фізично ж компенсація пояснюється тим, що на низьких частотах зовнішня сила долає тільки пружні сили і зміщення збігаються за фазою із зовнішньою силою. Коли ж частота зовнішньої сили велика, то їй доводиться долати переважно інерцію маси, додаючи останньої прискорення. При цьому фаза прискорення збігається з фазою зовнішньої сили, фаза ж зсувів виявляється протилежної фази зовніш-

ньої сили (прискорення є другою похідною зміщень за часом). Отже, напрями реакцій маси і пружності протилежні.

Резонансні явища в електричному колі п'єзоелементів обумовлені резонансами його механічних коливань.

**Добротність резонансу** – важлива характеристика коливальної системи, що визначає смугу резонансу і показує, у скільки разів запаси енергії в системі більше, ніж втрати енергії за один період коливань. Якби втрати механічного або електричного походження в резонаторі були відсутні, то й механічні напруги в момент резонансу досягли б нескінченно великого значення і резонатор був би зруйнований. Однак реально механічні та електричні втрати завжди існують і такого явища звичайно не спостерігається.

Струм у колі резонатора при резонансі завжди має кінцеве значення і активний характер, що визначається наявністю втрат. Добротність обернено пропорційна швидкості загасання власних коливань в системі. Тобто, чим вище добротність коливальної системи, тим менші втрати енергії за кожний період і тим повільніше загасають коливання. Загальна формула для добротності будь коливальної системи:

$$Q = \frac{2\pi fW}{P_d} \quad (1.43)$$

де  $f$  – частота коливань,  $W$  – енергія, збережена в коливальній системі,  $P_d$  – енергія розсіювання потужності. В електричних резонансних колах енергія розсіюється через кінцевий опір кола, в об'ємних електромагнітних резонаторах енергія губиться у стінках резонатора, в його матеріалі і в елементах зв'язку, в оптичних резонаторах – на дзеркалах. У розглянутому далі п'єзоелектрику загасання коливань зумовлено внутрішнім тертям у кристалі чи кераміці.

Як добре відомо, для послідовного коливального контуру в електричних  $RLC$  колах, коли всі три елементи включені послідовно:

$$Q = \frac{1}{R} \sqrt{\frac{L}{C}},$$

де  $R$ ,  $L$  і  $C$  – опір, індуктивність і ємність резонансного кола, відповідно.

Для паралельного контуру, в якому індуктивність, ємність і опір включені паралельно:

$$Q = R\sqrt{\frac{C}{L}},$$

У разі електричного кола набагато простіше виміряти амплітуду (струм або напруга), ніж енергію або потужність. Оскільки потужність і енергія пропорційні квадрату амплітуди осциляції, то смуга на амплітудно-частотній характеристиці (АЧХ) буде віддалена від піку на приблизно  $2^{-1/2}$ , що становить приблизно 3 дБ. Тому частіше використовується інше (еквівалентне) визначення добротності, яке пов'язує ширину амплітудної резонансної кривої  $\Delta\omega$  за рівнем з круговою частотою резонансу  $\omega = 2\pi f$ :

$$Q = \frac{\omega}{\Delta\omega} = \frac{\omega}{2\delta} = \pi N_e,$$

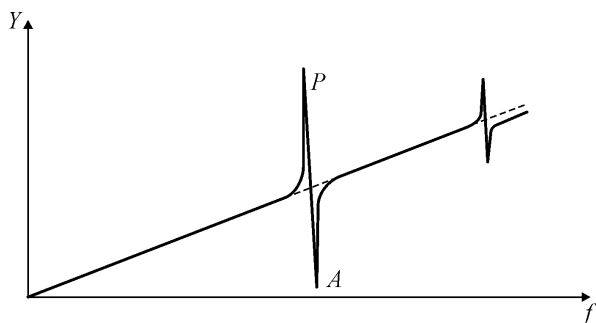
де  $\delta$  – декремент загасання,  $N_e$  – число коливань за час релаксації.

**Резонанс у п'єзоелектриках.** П'єзоелектричний перетворювач енергії зазвичай має яскраво виражені резонансні властивості поблизу власних частот коливань механічної системи. Вони визначаються швидкістю звуку в п'єзоелектричному матеріалі і типом електроmechanічних коливань (подовжні, поперечні, радіальні, згинні та ін.)

Експеримент показує, що узагальнена провідність п'єзоелементу в колі змінного струму, частота якого плавно змінюється в широких межах, лінійно зростає з ростом частоти, тобто провідність має реактивний *ємнісний* характер. Однак цей закономірний ємнісний характер провідності порушується на деяких частотах, при яких відбувається спочатку різке зростання провідності, слідом за яким спостерігається її різке падіння. У момент, коли провідність стає максимальною, а її характер змінюється – вона стає активною. Активний характер провідності спостерігається також у момент, коли вона мінімальна. У проміжку між максимальним і мінімальним значеннями провідність має *індуктивний* характер. Ці зміни провідності мають типово резонансний характер.

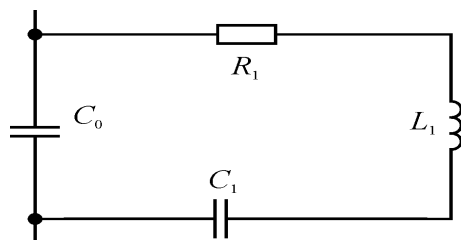
Для опису характеристик електричних довгих ліній і кіл з розподіленими параметрами широко використовують еквівалентні електричні схеми, складені з елементів з зосередженими параметрами. Доцільно і для резонаторів використовувати такі еквівалентні схеми, враховуючи, що п'єзоелемент, як правило, представляє собою механічну коливальну систему з розподіленими параметрами – масою, пруж-

жністю і параметром, що визначає втрати, наприклад тертям або акустичним випромінюванням.



*Рис. 1.39.* Частотна залежність повної провідності  $Y$  п'єзоелементу. У точках  $P$  (резонанс) і  $A$  (антирезонанс) провідність має активний характер, між цими точками характер індуктивний, а на частотах нижче точки  $P$  і вище точки  $A$  – ємнісний

В області частот, близьких до резонансу, характер зміни провідності п'єзрезонатора виявляється подібним до провідності електричного послідовного коливального контуру, шунтованого конденсатором. Це дає підставу використовувати для опису провідності або опору в околі частот, близьких до резонансу, еквівалентну електричну схему (схему заміщення), складену з елементів з зосередженими параметрами (індуктивності, ємності та опору), значення яких постійні і не залежать від амплітуди коливань і частоти. Така еквівалентна схема у вигляді коливального контуру зображена на рис. 1.40.



*Рис. 1.40.* Еквівалентна електрична схема п'єзоелектричного резонатора:  $C_1$ ,  $L_1$ ,  $R_1$  – динамічні електричні параметри (ємність, індуктивність і опір),  $C_0$  – паралельна ємність

При зовнішній частоті  $f = f_p$  настає механічний резонанс і струм в електричному колі п'єзореzonатора досягає максимального значення. При підвищенні частоти до  $f_a > f_p$ , званою частотою антирезонансу, імпеданс резонатора стає максимальним, а струм у його ланцюзі – мінімальним (резонанс струмів).

П'єзореzonансу відповідають дві резонансні частоти  $f_p$  і  $f_a$ , на яких опір резонатора має активний характер. Перший резонанс, що спостерігається на більш низькій частоті характеризується малим опором, а другий – на більш високій частоті – має високий опір.

Нижчий резонанс еквівалентної схеми рис. 1.41 обумовлений **резонансом напруг** (послідовним резонансом) гілки кола, що складається з послідовного з'єднання індуктивності  $L_1$ , ємності  $C_1$  і опору  $R_1$ . Цю гілку називають **динамічною** або п'єзоелектричною. Її елементи фізично не існують, а їх параметри можуть бути визначені тільки в умовах резонансного збудження.

Другий резонанс, що має місце на декілька більш високій частоті – **резонанс струмів** або паралельний резонанс, що виникає у паралельному контурі, одна гілка якого містить ємність  $C_0$ , а інша – послідовне з'єднання елементів  $L_1$ ,  $C_1$  і  $R_1$ . Цей резонанс характеризується **високим опором**.

Елементи еквівалентної електричної схеми називають еквівалентними електричними (або динамічними) параметрами резонатора. Це динамічна (еквівалентна) індуктивність  $L_1$ , динамічна (еквівалентна) ємність  $C_1$  динамічний (еквівалентний) опір  $R_1$  і паралельна ємність  $C_0$ .

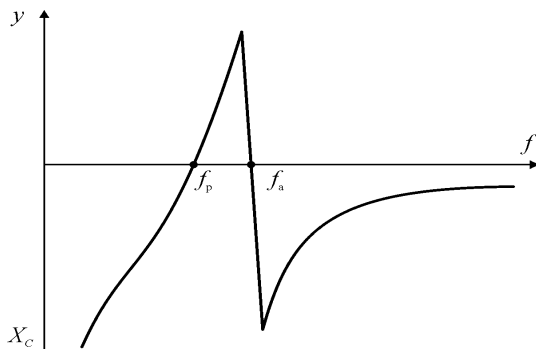


Рис. 1.41. Залежність реактивного опору п'єзоелектричного резонатора від частоти коливань.

Реактивні динамічні параметри  $L_1$  і  $C_1$  визначаються пружними, діелектричними і п'єзоелектричними коефіцієнтами, а також густиною п'єзоелектриків. Значення цих параметрів істотно залежать від зрізу і орієнтації п'єзоелемента, від виду і частоти порушуваних механічних коливань, від розмірів п'єзоелементів і електродів. Динамічний опір  $R_1$  залежить від внутрішнього тертя та джерел інших механічних втрат. Втрати електричного походження у п'єзоелектричному резонаторі зазвичай малі і не приймаються до уваги. Тільки для деяких видів кристалів і п'єзокераміки електричні втрати помітні, і тоді їх слід враховувати.

Динамічний опір може бути виміряний безпосередньо, наприклад, за допомогою мостового вимірювача повних опорів. Динамічні індуктивність і ємність можуть бути виміряні тільки непрямыми методами.

Величину  $\Delta f = f_a - f_p$  називають резонансним проміжком. Якість п'єзорезонатора визначається гостротою його частотної характеристики (рис. 1.42) і значенням ККД. Знання частот  $f_a$  і  $f_p$  дозволяє визначити ряд важливих характеристик резонатора, і в першу чергу коефіцієнт електромеханічної зв'язку:  $K_{EM} \approx (2\Delta f/f_p)^{1/2}$ . Резонансна частота розраховується з формули  $f_p = 1/2\pi(L_1C_1)^{1/2}$ , а механічна добротність визначається як  $M = 1/(2\pi f_p C_0 R_1)$ .

З чотирьох еквівалентних параметрів тільки паралельна ємність має конкретне фізичне втілення, її значення визначається між електродною ємністю п'єзоелектрика, ємностями корпусу і монтажу. Вона може бути безпосередньо виміряна з деяким наближенням відомими методами. У випадку «сильних» п'єзоелектриків ємність  $C_0$  помітно залежить від частоти: на частотах нижче резонансу вона більше, а на частотах вище резонансу – менше. Вимірювання паралельної ємності не може бути здійснено на резонансній частоті. Її вимірюють на частотах, досить віддалених від резонансної. Для «сильних» п'єзоелектриків ємність  $C_0$  вимірюють на частоті вище резонансу, тобто в умовах частково або повністю затиснутого п'єзоелемента. Паралельна ємність включає в себе ємність п'єзоелемента як конденсатора, ємності корпусу і утримувача і ємність монтажу. Раніше паралельну ємність помилково називали «статичною», вважаючи її не залежить від частоти. Якщо останнє допустимо вважати для «слабких» п'єзоелектриків, таких як кварц, то для резонаторів з «сильних» п'єзоелектриків (п'єзокераміка, танталат літію та ін.) залежність ємно-



сті  $C_0$  від частоти слід враховувати. Тому далі не застосовується термін «статична ємність»: вона замінена більш точним терміном «паралельна ємність».

Еквівалентна схема на малюнку називається простий, вона задовільно описує частотну залежність повного опору резонаторів поблизу резонансу, а розробників апаратури в більшості випадків задовольняє знання значень її еквівалентних параметрів.

У деяких випадках еквівалентну схему доводиться ускладнювати, вводячи в неї параметри інших елементів, наприклад індуктивність власника і висновків, ємності між корпусом і п'єзоелементом та ін.

П'єзореzonатори зазвичай мають кілька резонансів, обумовлених коливаннями різних видів або обертонами будь-якого виду коливань. У цьому випадку еквівалентна схема, яка відображає наявність декількох резонансів, виглядає у вигляді паралельного з'єднання ряду динамічних гілок, шунтований загальної паралельної ємністю.

Експериментально параметри п'єзореzonара визначаються методами резонансу – антирезонансів, зміною електричної нагрузки, методом кругових діаграм і ін.

**Застосування п'єзореzonансу.** Важливо, що добротність  $Q$  механічних коливальних систем істотно більше, ніж електричних коливальних контурів, і характеризується величинами від тисяч до сотень тисяч. Тому амплітуди механічних коливань п'єзоелемента при механічному резонансі в  $Q$  разів більше амплітуди його коливань поза області резонансу. Електричні величини, що характеризують коливання п'єзоелемента, наприклад електричний струм, пов'язані прямою залежністю з механічними напруженнями і деформаціями. У момент механічного резонансу відповідно зростає струм через п'єзоелемент і частотна характеристика струму набуває резонансний характер, точно відповідний характеристиці механічних резонансних коливань. Така, загалом, картина резонансних явищ, які спостерігаються в п'єзоелектричному резонаторі, що пояснює виникнення резонансу в електричному колі.

Через високу добротність та з інших причин п'єзореzonанс широко використовуються в радіотехніці, електроніці, електроакустиці і ін. в якості фільтрів, резонаторів, у генераторах, у резонансних п'єзоперетворювачів і в п'єзотрансформаторах. П'єзоелектриками у резонаторах служать кристали (кварц, ніобіт літію та ін.) або п'єзокераміка з малими втратами.

Кварцові резонатори застосовуються в якості резонансних контурів генераторів електричні. ВЧ-коливань. Висока добротність ( $10^5$ – $10^6$ ) кварцового резонатора визначає малий догляд частоти генератора від її номінального значення [ $(10^{-3}$ – $10^{-5})$  %] при зміні навколишньої температури, тиску і вологості. Розроблено мікромініатюрні кварцові резонатори на частоти коливань 30 кГц–8,4 МГц, що знайшли застосування в електронних годинниках, у системах електронного запалювання двигунів внутрішнього згорання та інші. П'єзрезонатори на основі кварцу використовуються в акустоелектронних пристроях фільтрації та обробки сигналів: монолітних п'єзоелектричних фільтрах, а також у фільтрах і резонаторах на поверхневих акустичних хвилях (ПАХ). Основна перевага резонаторів на ПАХ – можливість їх використання у пристроях стабілізації частоти і вузькосмуговій фільтрації в діапазоні частот 100–1500 МГц.

П'єзоелектричні фільтри з п'єзокераміки, як правило, багатоланкові; їх виготовляють на частоти 1 кГц–10 МГц. При цьому на частотах до 3,5 кГц використовують біморфні п'єзоелементи, коли п'єзрезонатор здійснює резонансні коливання вигину по грані; в діапазоні 40–200 кГц застосовують п'єзрезонатори з поздовжніми коливаннями по довжині, а на частотах 200–800 кГц – п'єзрезонатори у вигляді дисків, в яких реалізуються радіальні коливання. На частотах понад 1 МГц використовується товщинні коливання п'єзокерамічних кілець. Розглянуті фільтри відрізняються простотою конструкції, малими (порівняно з LC-фільтрами) габаритами і стабільними робочими характеристиками.

Резонансні явища в електричному колі резонатора мають місце для тих видів механічних коливань, які збуджуються п'єзоелектрично. Якщо частота зовнішньої електричної напруги збігається з частотою власних механічних коливань (що у п'єзоелектрика не порушуються), то резонансу в електричному ланцюзі спостерігатися не буде або він буде виражений дуже слабо і обумовлений наявністю механічного зв'язку з коливанням. Однак при близькості такого резонансу до частоті резонансу, збуджуваного п'єзоелектричним шляхом, зв'язок зростає і побічний резонанс виявляється досить інтенсивним.

У більшості випадків п'єзоелементи мають тільки два електроди й резонатори з такими п'єзоелементом є електричними двохполюсниками. Але в ряді випадків у резонаторах використовують п'єзоелементи з великим числом електродів, що мають окремі виводи,

наприклад з чотирма електродами. Такі резонатори з багатоелектродними п'єзоелементами слід розглядати як електричні багатополіусники. Резонатори з чотириелектродним п'єзоелементом досить часто використовують у генераторах і фільтрах, так як вони дозволяють замінити два резонатора на одну частоту одним чотириполіусним резонатором, усунути небажані омичні зв'язки, використовувати зрушення фаз на  $180^\circ$  між двома парами виводів, використовувати трансформацію напруги і перетворення опору.

### Резюме

1. На феноменологічному рівні розглянуто основні властивості п'єзоелектриків, електромеханічний зв'язок у кристалах і текстурах, а також поданий математичний опис для прямого й оберненого п'єзоефектів. Ці відомості потрібні для розроблення сучасних і перспективних електронних пристроїв, у яких застосовуються п'єзоелектрики.

2. П'єзоелектрик перетворює механічну енергію в електричну або, навпаки, електричну енергію – в механічну. Спочатку спостерігався перший з цих ефектів, який з цієї причини отримав назву «прямий» п'єзоефект. П'єзоефект є непарним (лінійним) ефектом, за якого механічно індукована поляризація прямо пропорційна деформації (і навпаки – викликана електрично деформація прямо пропорційна величині електричного поля). П'єзоефект спостерігається в нецентросиметричних кристалах і структурах.

3. Електрострикція спостерігається у всіх діелектриках і є парним ефектом, за якого деформація діелектрика, викликана електричним полем, знаходиться у квадратичній залежності від величини цього поля. Таким чином, знак електрострикційної деформації не змінюється зі зміною знака поля. Електрострикція відрізняється від п'єзоефекту ще й тим, що вона не має оберненого ефекту, тобто ефект є виключно електромеханічним, але не «механоелектричним».

4. П'єзоефект описується п'єзомодулями – тензорами третього рангу. Математичні співвідношення, що описують п'єзоефекта або електрострикцію, залежать від поєднання тих чи інших межових (граничних) умов, при яких використовується або досліджується п'єзоелектриків. Основні «механічні» умови зводяться або до можливості деформацій (якщо кристал вільний) або до їх неможливості (ко-

ли кристал затиснутий). Межові електричні умови полягають у тому, що кристал може бути короткозамкненим або розімкнути.

5. Проявом п'єзоефекту, наприклад, частотою п'єзорезонансу або параметрами фільтрів на поверхневих акустичних хвилях, можна управляти електричним полем. Ефективність електрокерування п'єзоефектом найбільш значна в діелектриках з великою діелектричною проникністю.

6. П'єзоефект може бути індукований електричним полем в будь-якому твердому діелектрику («лінеаризована електрострикція»), причому в суперпараелектриках величина величина електроіндукованого п'єзоефекту може перевершувати п'єзоелектричний ефект кращих п'єзоелектричних матеріалів.

### **Контрольні запитання до підрозділів 1.2.–1.3.**

1. Розкрити поняття «тензор механічних напружень і механічних деформацій».
2. Чим характеризують пружну жорсткість і пружну піддатливість?
3. Пояснити механізм об'ємної стискальності п'єзоелектриків.
4. Чим відрізняються модулі зсуву і Юнга?
5. Розкрити поняття про пружні хвилі в кристалах і текстурах.
6. Пояснити чому релеївські хвилі поширюються уздовж межі пружного півпростору з вакуумом?
7. Коли існують у п'єзоелектриках загасаючі і незгасаючі хвилі релеївського типу?
8. Розповісти про поверхневої хвилі Стоунлі на межі двох твердих тіл.
9. Розповісти про поверхневої хвилі Лява на межі «твердий півпростір–твердий шар».
10. Коли у п'єзо напівпровідниковому кристалі можлива взаємодія поверхневої хвилі з електронами провідності?
11. Коли п'єзоефект спонукає нецентросиметричні кристали або тексти перетворювати механічну енергію в електричну (прямий ефект) або навпаки – електричну енергію у механічну (обернений ефект)?
12. Що характеризує поздовжній, поперечний, зсувний, електрично вільний і механічно затиснений п'єзоефект?

13. Що характеризує обернений п'єзоелектричний ефект?
14. Зв'язок різних описів п'єзоефекту залежно від електричних і механічних граничних умов.
15. Що характеризують лінійні рівняння прямого і оберненого п'єзоефектів?
16. Що характеризує ефективність діелектричної проникності п'єзоелектриків?
17. Яка температурна залежність діелектричної проникності вільних і затиснутих кристалів сегнетової солі і титанату барію?
18. Чим відрізняється електрострикція і п'єзоефект?
19. Що характеризує фундаментальний електромеханічний зв'язок атомів п'єзокераміки?
20. Що дозволяє пояснити електроіндукований п'єзоефект мікроскопічну природу електромеханічного зв'язку?
21. Дати пояснення механізму електромеханічного зв'язку у твердому тілі.
22. П'єзоелектричний резонанс. Добротність резонансу. Резонанс у п'єзоелектриках.
23. Застосування п'єзрезонансу. П'єзоелектричні фільтри з п'єзокераміки.

## 2. ТЕОРЕТИЧНІ АСПЕКТИ П'ЄЗОЕЛЕКТРИКИ

П'єзоелектрика – це науково-технічний напрям, який займається дослідженням проблем, що знаходяться на стику двох класичних наукових напрямів: по-перше, механіки твердого деформованого тіла і по-друге – електродинаміки суцільних середовищ.

Рівняння електродинаміки встановлюють диференціальний зв'язок між векторами напруг електричного поля  $E$ , електричної індукції  $D$ , напруженості магнітного поля  $H$  та магнітної індукції  $B$ . Практично всі п'єзоелектрики є діелектриками, а п'єзоелектричні ефекти, які в них протікають, можна умовно назвати квазі-механічним, оскільки вони пов'язані зі швидкостями, значно меншими швидкості світла в діелектрику. У цьому випадку магнітними ефектами можна знехтувати і замість рівнянь електродинаміки розглядати рівняння електростатики, які для діелектрика, що не має п'єзоефекту, можна записати у вигляді  $\operatorname{rot} E = 0$ ,  $\operatorname{div} D = 0$ . Стосовно до п'єзоелектриків основи цієї теорії були викладені вище у розділі 1.2.

Лінійна теорії пружності як математична модель, покликана описувати поля напруг і деформацій твердих тіл, що виникають у них під впливом зовнішніх сил механічної природи, була побудована в 20–40-х роках XIX століття завдяки зусиллям Коші, Пуассона та Гріна. Стосовно до п'єзоелектриків, основи цієї теорії коротко були викладені в підрозділі 1.3.

Перші кількісні виміри, що встановлюють зв'язок величини заряду з тиском у п'єзоелектричних кристалах, були проведені Поккельсом у 1894 році. У математичній формі ці кількісні співвідношення були приведені німецьким вченим Фойгт. У 1910 – 1920 рр. ним була розроблена повна система цих співвідношень, яка узагальнювала накопичені знання в області п'єзоелектрики за попередній період. Співвідношення, отримані Фойгтом, є основоположними для побудови математичної моделі п'єзоефекту, і вони в основному вже були розглянуті у розділі 1.4.

У цій частині книги розглядається теорія електромеханічного зв'язку у нецентросиметричних кристалах, відповідні термодинамічні співвідношення та спорідненість п'єзоелектричного і піроелектричного ефектів.

Слід зазначити, що в даному розділі розглядаються тільки *однорідні* механічні деформації та *однорідні* електричні поля (однакові в усьому кристалі або у текстурі). У випадку неоднорідних деформацій, крім п'єзоефекту і електрострикції, можливі також й інші електромеханічні явища, наприклад, *флексоелектричний* ефект (вельми важливий для рідинних кристалів). У разі градієнта температури у п'єзоелектрику виникає *третинний піроефект* (актіноелектрика). Теорія флексоелектрики і актіноелектрики не розглядаються.

## 2.1. Електромеханічний зв'язок у п'єзоелектриках

П'єзоелектрик представляє собою перетворювач енергії: під час прямого ефекту механічна (пружна) енергія перетворюється в електричну, а під час оберненого ефекту електрична енергія – в механічну. Тому пружні та електричні властивості п'єзоелектриків необхідно розглядати нерозривно, оскільки будь-яка зміна в його електричному стані призводить до зміни механічного стану, і навпаки.

Взаємозв'язок електричних і механічних властивостей нецентросиметричних кристалів і текстур, що демонструють п'єзоефект, характеризується *коефіцієнтом електромеханічного зв'язку*  $K_{зв}$ . Це один з найбільш важливих параметрів не тільки п'єзоелектричних матеріалів, але і п'єзоелектричних приладів і пристроїв.

### 2.1.1. Коефіцієнт електромеханічного зв'язку

Різні визначення  $K_{зв}$  по суті зводяться до наступного: квадрат коефіцієнта електромеханічного зв'язку показує, яка частина підведеної до п'єзоелектрики енергії  $W_{під}$  перетвориться в енергію іншого виду  $W_{перетв}$ :

$$K_{зв}^2 = W_{перетв} / W_{під}$$

Визначення  $K_{зв}$  нагадує визначення коефіцієнта корисної дії ККД, однак втрати енергії в цьому виразі не враховуються: електричною провідністю, механічними і діелектричними втратами під час визначення  $K_{зв}$  нехтують.

У випадку прямого п'єзоефекту підведена до кристалу механічна енергія витрачається не тільки на пружну деформацію, приводячи не тільки до накопичення пружної енергії  $W_{\text{пруж}}$ , але й створенню електричної поляризації, що обумовлює накопичення електричної енергії  $W_{\text{ел}}$ :

$$K_{\text{зв}}^2 = W_{\text{ел}}/W_{\text{під}} = W_{\text{ел}}/(W_{\text{пруж}} + W_{\text{ел}}). \quad (2.1)$$

У разі оберненого п'єзоефекта, а також електрострикції формула для коефіцієнта зв'язку змінюється:

$$K_{\text{зв}} = W_{\text{пруж}}/W_{\text{під}} = W_{\text{пруж}}/(W_{\text{пруж}} + W_{\text{ел}}). \quad (2.2)$$

Тут підведена до кристалу електрична енергія витрачається не тільки на електричну поляризацію, але й на пружну деформацію п'єзоелектрика. Різниця співвідношень (2.1) і (2.2) не означає, що  $K_{\text{зв}}$  для одного і того ж п'єзоелектрика розрізняється для прямого і зворотного ефектів: річ у тім, що у разі розрахунку відповідних енергій по-різному враховуються граничні умови (кристал може бути вільним або затиснутим, короткозамкненим або розімкненим).

Як відомо, формула (1.29), пружна енергія може бути визначена як квадратична форма від деформації  $x$  або від механічної напруги  $X$  – у відповідності з різними можливостями вибору параметрів, що характеризують пружний процес:

$$W_{\text{пруж}} = 1/2 xX = 1/2 cx^2 = 1/2 sX^2,$$

де  $c$  – пружна жорсткість;  $s$  – пружна податливість (тензор, обернений до  $c$ ).

Відповідно, енергія електричної поляризації в електричному полі  $E$  виражається через індукцію  $D$  та діелектричну проникність  $\epsilon$ , або через обернений до  $\epsilon$  тензор  $\beta$ :

$$W_{\text{ел}} = 1/2 ED = 1/2 \epsilon_0 \epsilon E^2 = 1/2 (\epsilon_0/\beta) D^2.$$

У разі змішаних пружно-електричних процесів вклади в енергію  $W_{\text{ел}}$  і  $W_{\text{пруж}}$  можуть виражатися також і іншими співвідношеннями.

Крім співвідношень (2.1) і (2.2), коефіцієнт електро механічного зв'язку прийнято визначати як відношення густини пружної електричної енергії  $W_{\text{ел}}$  до середнього геометричного значення густини пружної і електричної енергії:

$$K_{\text{зв}}^2 = W_{\text{ем}}^2/(W_{\text{пруж}} \cdot W_{\text{эл}}). \quad (2.3)$$



У разі механічно затисненого (недеформованого) п'єзоелектрика  $W_{\text{ем}} = dXE$ , а для механічно вільного п'єзоелектрика:  $W_{\text{ем}} = exE$ , де  $d = P/X$ , і  $e = P/x$  – відповідні п'єзомодулі (розділ 1.4.4). Тензорними індексами біля компонентів модулів  $e$  і  $d$  у цьому розділі нехтується для спрощення запису співвідношень.

Розробники та дослідники п'єзоелектричних і електрострикційних матеріалів, а також конструктори п'єзоелектричних приладів на поверхневих акустичних хвилях, ліній затримки, фільтрів, конвольверів та інших перетворювачів сигналів іноді використовують для визначення  $K_{\text{зв}}$  зміну швидкості пружних хвиль у п'єзоелектрику:

$$K_{\text{зв}}^2 = 2\Delta v/v_0 + (\Delta v/v_0)^2, \quad (2.4)$$

де  $v_0$  – швидкість пружної хвилі без урахування п'єзоefекту;  $\Delta v$  – зміна цієї швидкості, зумовлена електромеханічної зв'язком.

Представляючи собою скалярний параметр,  $K_{\text{зв}}$  залежить тим не менш від напрямку зовнішніх впливів на п'єзоелектрик і від напрямку п'єзовідгуку. Наприклад, для поляризованої п'єзокераміки (текстури з симетрією  $\infty \cdot m$ ) можна визначити 12 різних коефіцієнтів зв'язку в залежності від системи межових (граничних) умов, які задаються формою п'єзоелементу і способом його закріплення. Чисельні значення  $K_{\text{зв}}$  визначаються як п'єзоматеріалом, так і конструкцією п'єзоперетворювача. У більшості практично застосовуваних кристалів і текстур  $K_{\text{зв}} = 0,1\text{--}0,5$ ; хоча для деяких кристалів за певної орієнтації впливу і п'єзореакції  $K_{\text{зв}}$  досягає величини  $0,8\text{--}0,95$ .

Коефіцієнт електромеханічного зв'язку використовується для порівняння різних п'єзоелектриків, тому що включає у себе співвідношення різних пружних та діелектричних параметрів, що визначають застосування п'єзоелектриків в промислових пристроях. Оскільки різні формули (2.1), (2.5) і (2.69) описують один і той же (і досить універсальний) параметр, то вони, очевидно, повинні бути еквівалентними, що підтверджується в результаті подальшого розгляду.

### 2.1.2. Електромеханічна взаємодія у разі прямого п'єзоефекту

Коефіцієнт електромеханічного зв'язку може бути розрахований, якщо відомі основні параметри п'єзоелектрика. Рівняння електричної поляризації  $D = \epsilon_0 E + P = \epsilon_0 \epsilon E$  з урахуванням вкладу в поляризацію від прямого п'єзоефекту  $P_{\text{п'єзо}} = dX$  набуває вигляду:

$$D = \epsilon_0 \epsilon E + dX. \quad (2.5)$$

Відповідно, в рівнянні для лінійної деформації (закон Гука  $x = sX$ ) у п'єзоелектрику слід врахувати внесок в деформацію від оберненого п'єзоефекту  $x_n = dE$ :

$$x = sX + dE. \quad (2.6)$$

Далі розглядається прямий п'єзоефект у пластинці з нецентросиметричного кристала або текстури (рис. 2.1). На пластинку діє однорідне механічне напруження  $X$ , внаслідок чого вона деформується, залишаючись електрично-розімкнутою ( $D = 0$ ). Відповідно, з рівняння  $D = \epsilon_0 E + P = \epsilon_0 \epsilon E$  можна отримати співвідношення

$$E = -(d/\epsilon_0 \epsilon)X. \quad (2.7)$$

Підставивши (2.7) у (2.6), отримаємо

$$x = (s - d^2/\epsilon_0 \epsilon)X. \quad (2.8)$$

У дужках – новий тензор пружної податливості з поправкою на п'єзоефект. Як видно з формули (2.8) та з рис. 2.1, б, за рахунок п'єзоелектричної реакції *підвищується жорсткість* пластинки (зменшується її податливість  $s$ ). Тому за прикладенням механічного зусилля  $X = X_1$  пластинка деформується не до значення  $x = x_1$  (як то було б за відсутністю п'єзоефекту), а до значення  $x = x_2 < x_1$ .

Робота пружних сил, прикладених до пластинки ( $W_{\text{під}}$ ), витрачається не тільки на пружну деформацію з накопиченням пружної енергії  $W_{\text{пруж}}$ , але і на створення електричної енергії поляризації  $W_{\text{ел}}$ . За цих умов деформація п'єзоелектрика стає меншою настільки  $(x - x_1)$ , наскільки знизилася пружна енергія компенсує поява електричної енергії.

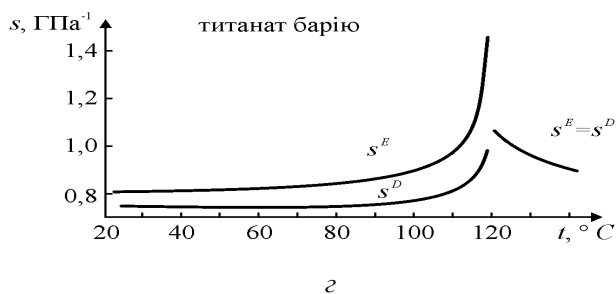
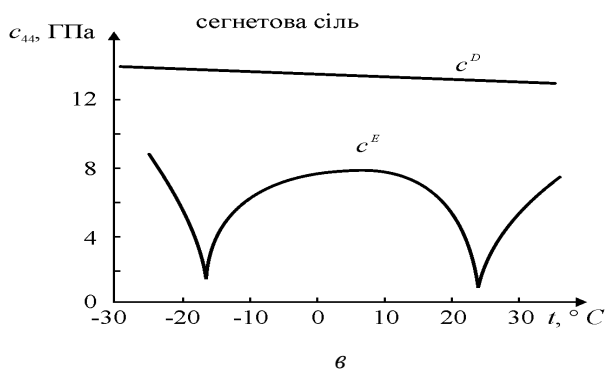
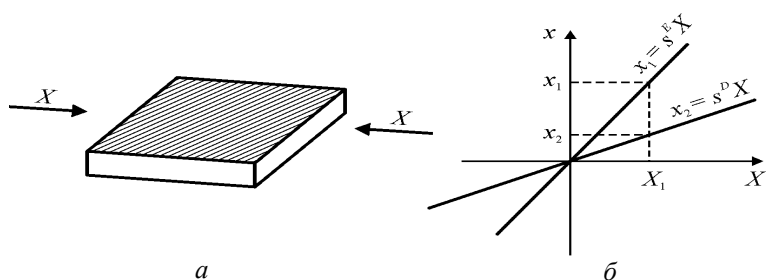


Рис. 2.1. Вплив електричних умов на пружні властивості п'єзоелектриків – електрично розімкнутого ( $D = 0$ ) і короткозамкнутого ( $E = 0$ ):  $a$  – механічна дія на пластину;  $b$  – закон Гука;  $v$  – компонента пружної жорсткості сегнетової солі;  $z$  – компонента пружної піддатливості титанату барію

Використовуючи останнє рівняння (2.8), з формули для пружної енергії  $W_{\text{пруж}} = 1/2sX^2$  можна визначити пружноелектричний внесок:

$$W_{\text{пруж}} = W_{\text{підвед}} - W_{\text{ел}} = 1/2sX^2 - 1/2(d^2/\epsilon_0\epsilon)X^2.$$

Перетворена енергія в цьому випадку, очевидно, і є електрична енергія  $W_{\text{ел}}$ . Підставляючи отримані вирази у формулу (2.1), маємо

$$K_{\text{зв}}^2 = W_{\text{ел}}/(W_{\text{пруж}} + W_{\text{ел}}) = 1/2(d^2/\epsilon_0\epsilon)X^2/(1/2sX^2) = d^2\epsilon_0\epsilon s. \quad (2.9)$$

Слід зазначити, що відношення енергій  $W_{\text{підвед}}/W_{\text{перетв}}$  не залежить від амплітуди полів (механічного напруги  $X$  або електричного поля  $E$ ). Таким чином,  $K_{\text{зв}}$  являє собою параметр, що характеризує даний п'єзоелектрик.

Співвідношення (2.9) дозволяє отримати також формулу (2.3) для коефіцієнта зв'язку через взаємну електромеханічну енергію  $W_{\text{ем}}$ . Помножимо у формулі (2.9) чисельник і знаменник на  $1/4E^2X^2$ :

$$K_{\text{зв}}^2 = (1/2dEX)^2/[(1/2\epsilon_0\epsilon E^2)(1/2sX^2)] = W_{\text{ем}}^2/(W_{\text{ел}} \cdot W_{\text{пруж}}).$$

Знаменник являє собою добуток енергій  $W_{\text{ел}} = 1/2\epsilon_0\epsilon E^2$  і  $W_{\text{пруж}} = 1/2sX^2$ , а чисельник відповідає  $W_{\text{ем}} = 1/2dEX$ . Таким чином, формули (2.1) і (2.3) еквівалентні, хоча останнє співвідношення і не є таким загальним, як перше.

Порівнюючи вирази (2.9) і (2.8), можна перекоонатися, що пружна податливість знижується у  $(1 - K_{\text{зв}}^2)$  разів:  $d^2/\epsilon_0\epsilon = K_{\text{зв}}s$ . Однак у разі закороченого кристала ( $E = 0$ ) п'єзоелектричні властивості не впливають на відповідну пружну податливість  $s^E$ . Таким же чином  $s^D$  – це знижена податливість для розглянутого випадку розімкнутої пластини ( $D = 0$ ). Вираз (2.8) можна переписати у відповідності з цими позначками:

$$x = (s^E - d^2/\epsilon_0\epsilon)X = (s^E - K_{\text{зв}}^2 s^E)X = s^D X;$$

$$s^D = s^E(1 - K_{\text{зв}}^2).$$

З наведених співвідношень слідує ще один вираз для коефіцієнта електромеханічного зв'язку:

$$(s^E - s^D)/s^E = K_{\text{зв}}^2. \quad (2.10)$$

Пружна жорсткість  $c_{mn}$ , де  $m, n = 1, 2, \dots, 6$  (розділ 1.3.3) – це тензор, обернений до тензора пружної податливості  $s_{mn}$ , і тому з формули (2.10) слідує:

$$(c_{mn}^D - c_{mn}^E) / c_{mn}^D = K_{ce}^2. \quad (2.11)$$

На рис. 2.1, в показано різницю між жорсткістю закороченого ( $c_{14}^E$ ) і розімкнутого ( $c_{14}^D$ ) кристалу сегнетової солі. На цьому рисунку у всьому наведеному інтервалі температур сегнетова сіль є п'єзоелектриком. У сегнетоелектричних точках Кюрі різко змінюється пружна жорсткість  $c_{14}^E$  короткозамкнутого кристала, майже на порядок відрізняючись від  $c_{14}^D$ . Очевидним є дуже сильний вплив **електричних умов** на **механічні властивості** цього сегнетоелектрика.

Оскільки пружні модулі  $c$  та густина п'єзоелектрика  $\rho$  визначають швидкість пружних (звукових) хвиль

$$v_{36} = (c/\rho)^{1/2},$$

то різниця в пружних модулях  $\Delta c = c^D - c^E$  призводить і до розбіжності у швидкості звуку в розімкнутому і короткозамкнутому кристалах. Як видно з рис. 2.1, в, швидкість звуку у визначеному напрямку (відповідно компоненті  $c_{44}$ ) в точках Кюрі сегнетової солі знижується приблизно у кілька разів порівняно з кімнатною температурою. За рахунок п'єзоэффекту жорсткість кристала значно змінюється, що відповідає рівнянню (2.4).

Під час експериментальних досліджень п'єзоелектриків спостерігається також суттєва різниця пружної податливості короткозамкнутого ( $s^E$ ) і розімкнутого ( $s^D$ ) кристалів. В якості прикладу на рис. 2.1, г показаний температурний хід цих параметрів для титанату барію. Вище 120 °C (сегнетоелектрична точка Кюрі) титанат барію має кубічну, центросиметричну структуру і тому він не є п'єзоелектриком, так що у параелектричній фазі  $s^E = s^D$ . Але нижче цієї температури  $\text{BaTiO}_3$  стає тетрагональним, полярним (нецентросиметричним) і він має п'єзоэффект, тому й  $s^E > s^D$ .

З рис. 2.1, г випливає, що швидкість звукової хвилі у титанаті барію, по перше, критично зменшується в самій точці Кюрі, а подруге, нижче точки Кюрі, ця швидкість приблизно у два рази біль-

ша для короткозамкненого кристала. У параелектричній фазі, де нема п'єзоєфекту, швидкість звуку не залежить від того, чи є зразок титанату барію розімкнутим, чи він є короткозамкненим.

### 2.1.3. Електромеханічна взаємодія у разі оберненого п'єзоєфекту

Співвідношення (2.9) і (2.10) отримані під час розгляду прямого п'єзоєфекту. Подібним чином можна визначити  $K_{зв}$  із оберненого п'єзоєфекту, коли до кристалу підводиться електрична енергія, що поляризує діелектрик і, крім того, веде до його пружної деформації. Оскільки п'єзопластинка передбачається механічно вільною, то вихідні рівняння змінюються порівняно з (2.5) і (2.6). В рівнянні для електричної поляризації  $D = \epsilon_0 \epsilon E = \epsilon_0 E + P$  враховується п'єзоєфект вільного кристала  $P_n = ex$ :

$$D = \epsilon_0 \epsilon E + ex. \quad (2.12)$$

До того ж пьезомодуля  $e$ , що характеризує електропружний внесок у механічне напруження до закону Гука, представленому у вигляді  $X = cx$ , додається обернений п'єзоєфект  $X_n = -eE$ :

$$X_n = cx - eE. \quad (2.13)$$

Умовою вільної деформації п'єзоелектрика в електричному полі є рівняння  $X = 0$ , внаслідок чого з рівняння (2.1.13) слідує  $x = eE/c$ . Підставивши цей вираз у рівняння (2.1.12), запишемо:

$$D = \epsilon_0 \epsilon E + (e^2/c)E = (\epsilon_0 \epsilon + e^2/c)E. \quad (2.14)$$

Як видно з виразу (2.14), п'єзоелектрична реакція підвищує електричну індукцію в закріпленому (затиснутому) кристалі, коли п'єзодеформації неможливі. Вплив механічного затиснення на діелектричну проникність вже детально розглядався у розділі 1.4.4 у зв'язку з рис. 1.4.5 і 1.4.6.

П'єзоелектрична виглядає як додатковий механізм електричної поляризації, який обумовлює відповідний внесок у діелектричну проникність:

$$\epsilon^X = \epsilon^x + e^2/\epsilon_0 c. \quad (2.15)$$

Вираз (2.15) дозволяє визначити коефіцієнт електромеханічної зв'язку для оберненого п'єзоефекту:

$$W_{\text{підвед}} = W_{\text{ел}} + W_{\text{пруж}} = 1/2\epsilon_0[\epsilon^x + e^2/(\epsilon_0 c)]E^2 = 1/2\epsilon_0\epsilon^x E^2,$$

де  $W_{\text{ел}} = 1/2\epsilon_0\epsilon^x E^2$  и  $W_{\text{пруж}} = 1/2(e^2/c)E^2$ .

Відповідно до (2.14):

$$K_{\text{св}}^2 = W_{\text{пруж}}/(W_{\text{пруж}} + W_{\text{ел}}) = e^2/\{\epsilon_0 c[\epsilon^x + e^2/(\epsilon_0 c)]\}. \quad (2.16)$$

Отримані співвідношення дають можливість визначити  $K_{\text{зв}}$  зі співвідношення між діелектричною проникністю вільного і затиснутого кристалів

$$\epsilon^X = \epsilon^x + K_{\text{зв}}^2 \epsilon^x; \quad \epsilon^X - \epsilon^x / \epsilon^x = K_{\text{зв}}^2. \quad (2.17)$$

На низькій частоті вимірюють  $\epsilon^X$ , коли п'єзоелектрична реакція встигає встановлюватися і дає свій внесок у діелектричну проникність. На високій частоті (багато вище частоти п'єзорезонансів) визначають  $\epsilon^x$  і за формулою (2.17) розраховують  $K_{\text{зв}}$ .

З формули (2.16) можна отримати вираз, подібний до (2.3) – відношення квадрата взаємної енергії електромеханічної енергії  $W_{\text{ЕМ}}$  до добутку механічної (пружної) енергії на електричну:

$$W_{\text{ЕМ}}^2/(W_{\text{пруж}} \cdot W_{\text{ЕМ}}) = K_{\text{зв}}^2/(1 - K_{\text{зв}}^2).$$

Видно, що в цьому випадку формула відрізняється від формули, отриманої під час аналізу прямого п'єзоефекту.

З рівнянь (1.4.13) і (1.4.12) можна отримати також наведене вище визначення  $K_{\text{зв}}$  (2.1) через зміну швидкості пружних хвиль у п'єзоелектричному середовищі. Рівняння коливальних пружного середовища з густиною  $\rho$  під дією напруги  $X$  записується таким чином:

$$\rho(d^2x/dt^2) = X \quad (2.18)$$

тобто, подібно до рівняння осцилятора (розділ 1.2...), де описуються коливання маси  $m$ , пов'язаної пружною силою  $sx$ :

$$m(d^2x/dt^2) = -sx$$

Роль маси у рівнянні (2.18) грає густина  $\rho$ . Підставляючи в (2.18) вираз (2.13)  $X = sx - eE$ , отримуємо:

$$\rho(d^2x/dt^2) = sx - eE,$$

а з виразу (2.12) з урахуванням відсутності у пружному середовищі вільних зарядів ( $\operatorname{div} \mathbf{D} = 0$ ,  $D = 0$ ) маємо:

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \epsilon \mathbf{E} + e \mathbf{x} = 0.$$

Останні рівняння означають, що просторово змінні електричні поля збуджують у п'єзоелектрику акустичні хвилі і, навпаки, пружні деформації п'єзоелектричної середовища супроводжуються хвилями електричних полів. Зі спільного рішення цих рівнянь у наближенні плоских хвиль слідує рівняння Крістофеля

$$(\Gamma - \rho v^2) \mathbf{x} = 0, \quad (2.19)$$

де  $\Gamma = c + e/\epsilon_0 \epsilon$  – тензор Крістофеля (модифікований тензор пружних жорсткостей).

Хоча рівняння (2.16) записано для механічних деформацій, електричний потенціал поширюється у п'єзоелектрику з такою ж швидкістю  $v_{\text{зв}}$ , що і пружні зміщення. З рівняння (2.1.16) випливає, що  $\Gamma = c(1 + K_{\text{зв}}^2)$ . Підставляючи змінену швидкість  $v + \Delta v$  і враховуючи, що за відсутністю п'єзо ефекту  $v = v_0$ ,  $\Delta v = 0$  і  $\Gamma = c$ , можна отримати співвідношення (2.4):

$$2\Delta v/v_0 + (\Delta v/v_0)^2 = K_{\text{зв}}^2.$$

Як правило, зміна швидкості пружних хвиль у п'єзоелектриках невелика. Тому у наведеному виразі можна знехтувати членом  $(\Delta v/v_0)^2$  та вважати, що  $K_{\text{зв}}^2 \approx 2\Delta v/v_0$ .

Для **п'єзоелектричних пристроїв** коефіцієнти електромеханічного зв'язку характеризують ефект перетворення енергії у п'єзоелектрику краще, ніж набір пружних, діелектричних і п'єзоелектричних констант. Наприклад, ширина смуги частот електромеханічного фільтра або перетворювача безпосередньо залежить від відповідного коефіцієнта зв'язку. Більш того, за допомогою коефіцієнтів зв'язку можна безпосередньо порівнювати п'єзоелектричні матеріали, що мають суттєво різні (по порядку величини) діелектричні проникності і модулі пружності. Проте слід враховувати, що коефіцієнт зв'язку не є тензором, і формули перетворення тензорів в даному випадку не можуть бути використані.

У динамічних випадках коефіцієнти зв'язку залежать від механічних напруг і, взагалі кажучи, мають меншу величину, ніж кое-



фіцієнт зв'язку для статичної системи, оскільки не вся пружна енергія перетворюється в електричну енергію. Проте є винятки для певних резонансних мод коливань кристалів деяких класів. Наприклад, основна резонансна мода п'єзокерамічного кільця, поляризованого радіально або аксіально, не має обертонів, і, отже, статичний і динамічний коефіцієнти зв'язку виявляються ідентичними. Це справедливо і для основної моди коливань радіально поляризованої сферичної оболонки. П'єзоелектричний стрижень, кінці якого навантажені великими масами, також має ідентичні статичний і динамічний коефіцієнти зв'язку, оскільки в цьому випадку також уся пружна енергія бере участь в утворенні електричної поляризації.

Вплив граничних умов на величину коефіцієнта зв'язку ілюструється розглядом порівняно простого, але з точки зору техніки найбільш важливого випадку – характеристик *поляризованої сегнетоелектричної кераміки*, що має симетрію  $\infty m$ . Залежно від форми керамічного п'єзоелемента, від напрямку його поляризації, від розташування електродів і т.д. коефіцієнт зв'язку може бути поздовжнім, поперечним, радіальним, товщинним і ін. П'єзокераміка має 11 різних коефіцієнтів зв'язку, що описують п'єзоелектричні ефекти для електричного поля, прикладеного паралельно осі поляризації  $Z$ , і ще один коефіцієнт зв'язку для поля, перпендикулярного осі  $Z$ . Кожному з цих коефіцієнтів відповідає певна система граничних умов.

Для початку розглядається стрижень або пластинка з електродними контактами, нанесеними на верхню та нижню поверхні (рис. 2.2), і механічною напругою,  $p$

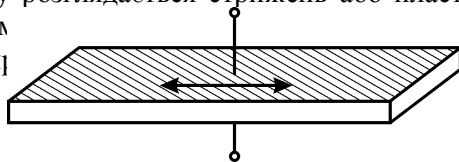


Рис. 2.2. П'єзоелектрична пластина, поляризована по товщині, стримуванням показані електроди, деформація показана стрілками

Пластину (або стрижень) може вільно розширюватися у поперечному напрямку, і тому всі інші механічні напруги дорівнюють нулю. Для поля, прикладеного таким чином, *поперечний коефіцієнт* електромеханічної зв'язку, дорівнює:

$$k_{31} = d_{31}(\epsilon_{33}s_{11})^{-1/2}. \quad (2.20)$$

У загальному випадку  $k_{31}$  – це коефіцієнт зв'язку, який відповідає резонансу нижчої моди коливань – по довжині пластини, що має електроди на найбільших поверхнях, а полярний вектор (поляризація) перпендикулярний найбільшим площинам.

Далі розглядається планарна система напруг  $X_1 = X_2$  (за умови, що  $X_3 = 0$ ). У цьому випадку симетрія вимагає, щоб деформації  $x_1 = x_2$ , проте, в загальному випадку, деформація  $x_3 \neq 0$ . Прикладом може служити дисковий п'єзоелемент, показаний на рис. 2.3.

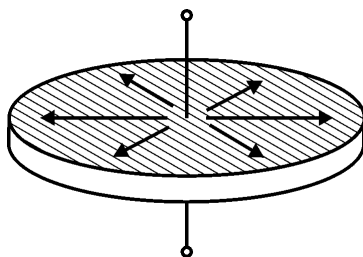


Рис. 2.3. П'єзоелектричний дисковий елемент, поляризований по товщині, деформується радіально, штрихуванням показані електроди

Для деформації, паралельної осі 1 або 2, визначається **планарний** (або **радіальний**) коефіцієнт зв'язку, названий так тому, що він визначений для площини, перпендикулярної осі  $Z = 3$ , в якій діють ізотропні механічні напруження:

$$k_p = k_{31} (2/1 - \sigma)^{1/2} \quad (2.21)$$

де  $\sigma = -s_{12}/s_{11}$  – коефіцієнт Пуассона.

Для системи напруг:  $X_1 = X_2 \neq 0$ ,  $X_3 \neq 0$ , за якої всі деформації в площині, перпендикулярної осі  $Z$ , відсутні:  $x_1 = x_2 = 0$ , але  $x_3 \neq 0$ , можна визначити **товщинний коефіцієнт зв'язку**. Він характеризує перетворення енергії для випадку одновимірної деформації і дорівнює:

$$k_t = h_{33}(\epsilon_{33}/c_{11})^{-1/2}. \quad (2.22)$$

Коефіцієнт зв'язку  $k_t$  відповідає резонансу коливань по товщині пластини, що має електроди на найбільших поверхнях і поляризована між цими електродами.

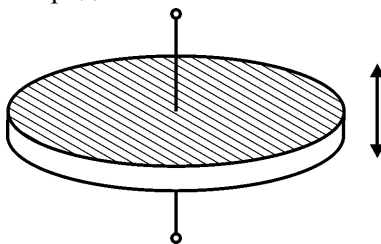


Рис. 2.4. П'єзоелектричний дисковий елемент, поляризований по товщині, що деформується також по товщині (штрихуванням показані електроди)

Рис. 2.4 може служити ілюстрацією цього випадку за умови, що коливання відбуваються на вищій, товщинній моді (осовною, нижчою модою є планарна мода, для якої діють коефіцієнти зв'язку  $k_{31}$  і  $k_p$  відповідно). Таким чином, мода коливань по товщині, відповідна  $k_t$ , спостерігається на значно більш високій частоті, за якої яких бічні поверхні пластини можна вважати закріпленими.

Ще один важливий для практики застосування п'єзоелементів коефіцієнт зв'язку визначається в результаті розгляду випадку *одномірної напруги*, паралельної осі  $Z$ . У цьому разі деформації  $x_1 = x_2 \neq 0$ ,  $x_3 \neq 0$ , а напруженості  $X_1 = X_2 = 0$ ,  $X_3 \neq 0$ . Ілюстрацією такого випадку може служити рис. 2.5.

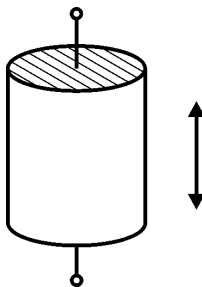


Рис. 2.5. П'єзоелектричний витягнутий циліндричний елемент, поляризований по довжині; деформація показана стрілками, штрихуванням показані електроди

Характерний для цього випадку *поздовжній коефіцієнт зв'язку* дорівнює:

$$k_{33} = d_{33} (\epsilon_{33}/s_{33})^{-1/2}. \quad (2.23)$$

Коефіцієнт зв'язку  $k_{33}$  є величиною, яка відповідає основній (низькочастотній) резонансній моді коливань аксіально поляризованого твердого циліндра з електродами, нанесеними на його кінцеві межі, рис. 2.5. Тут бічні поверхні зразку не закріплені, але резонанси плоского (планарного) типу мають значно більш високі частоти, ніж поздовжня мода коливань.

Нарешті, рис. 2.6 ілюструє *зсувні коливання* п'єзоелектричної пластини.

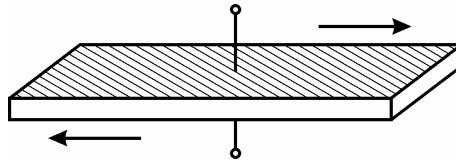


Рис. 2.6. П'єзоелектрична пластина, поляризована по товщині, штрихуванням показані електроди, деформація зсувна

Відповідно, коефіцієнт електромеханічного зв'язку виражається формулою:

$$k_{15} = d_{15} (\epsilon_{11}/s_{44})^{-1/2}. \quad (2.24)$$

У всіх наведених вище рівняннях приймається, що коефіцієнт зв'язку має той же знак, що і відповідний п'єзомодуль  $d$ , хоча взагалі кажучи, коефіцієнт зв'язку не має знака.

Оскільки в динамічних умовах коливань через граничні обмеження не вся механічна енергія перетворюється на електричну (і навпаки) то динамічні коефіцієнти зв'язку повинні бути меншими, ніж відповідні їм статичні коефіцієнти. Відмінності між ними залежать від значень коефіцієнтів зв'язку, але зазвичай динамічні коефіцієнти менше статичних на 20–25 %.

Зі сказаного ясно, що є велика кількість коефіцієнтів зв'язку, і що деякі з них перевершують інші. Для практичних застосувань п'єзоелектриків для заданого електричного поля завжди може бути

знайдена така система механічних напружень, якої відповідає найбільший коефіцієнт п'єзоелектричного зв'язку.

### Резюме

1. Механічні (пружність) та електричні (поляризація) властивості п'єзоелектриків сильно пов'язані, і тому їх треба розглядати спільно. Цей взаємозв'язок характеризує коефіцієнт електромеханічного зв'язку  $K_{зв}$  — один з найбільш важливих параметрів п'єзоелектричних матеріалів та пристроїв.

2. Підведена до кристалу механічна енергія у разі прямого п'єзоэффекту витрачається не тільки на пружну деформацію, але й на створення електричної поляризації, що обумовлює накопичення електричної енергії. Навпаки, підведена до кристалу електрична енергія у разі оберненого п'єзоэффекту витрачається не тільки на електричну поляризацію, але й на пружну деформацію п'єзоелектрика і накопичення пружної енергії.

3. Квадрат коефіцієнту електромеханічного зв'язку  $K_{зв}^2$  показує, яка частина підведеної до п'єзоелектрика енергії перетворюється в енергію іншого виду. Однак цей параметр не є коефіцієнтом корисної дії ККД, по-перше, тому, що втрати електричної або механічної енергії не враховуються, а по-друге дійсний ККД п'єзоелектричного перетворення залежить не тільки від  $K_{зв}$ , але у значній мірі залежить також від форми, орієнтації і режиму застосування п'єзоелемента.

4. У різних електричних та механічних умовах коефіцієнту електромеханічного зв'язку обчислюється різними формулами, які можуть бути, проте, зведені одна до одної.

## 2.2. Термодинамічний опис п'єзоелектричного ефекту

У термодинамічних теоріях (на відміну від мікроскопічних теорій) не враховується атомна структура речовини, яка розглядається як континуум, що має певні властивості. У разі п'єзоелектрика цей континуум є анізотропним: його електричні й пружні властивості залежать від напрямку дії прикладених сил і полів.

### 2.2.1. Термодинамічні потенціали

Передбачається, що теплові, пружні та електричні властивості п'єзоелектрика можна описати шістьма параметрами: двома тепловими ( $T$  – температура,  $S$  – ентропія), двома механічними ( $X$  – напруження,  $x$  – деформація) і двома електричними ( $E$  – напруженість поля,  $D$  – електрична індукція).

Якщо діелектрик отримує малу кількість теплоти  $dQ$ , то зміна його внутрішньої енергії  $dU$ , відповідно до першого принципу термодинаміки, описується виразом:

$$dU = dQ + dW = dQ + Xdx + EdD, \quad (2.25)$$

де  $dW$  – робота, що здійснюються електричними ( $EdD$ ) і механічними ( $Xdx$ ) силами.

Оскільки розглядаються оборотні процеси (до них відносяться як електрична поляризація, так і механічна деформація), то  $dQ = TdS$  – у відповідності з другим принципом термодинаміки. У результаті зміну внутрішньої енергії (2.25) можна представити у вигляді функції шести основних параметрів діелектрика:

$$dU = TdS + Xdx + EdD, \quad (2.26)$$

де основними параметрами обрані  $S$ ,  $x$  і  $D$ . Решта параметрів –  $T$ ,  $X$  і  $E$  визначаються як похідні від внутрішньої енергії  $U$  по ентропії  $S$ , по деформації  $x$  та електричній індукції  $D$ .

Під час диференціювання по одному параметру передбачається сталість інших двох параметрів, що прийнято позначати відповідними індексами:

$$\begin{aligned} T &= (\partial U / \partial S)_{x,D}; \\ X_n &= (\partial U / \partial x_n)_{S,D}; \\ E_i &= (\partial U / \partial D_i)_{S,x}. \end{aligned} \quad (2.27)$$

Наведені співвідношення у скороченому запису являють собою по суті три рівняння стану діелектрика – тепловий, пружний і діелектричний.

У розділі 1.4.3 вказувалося на різноманітність межових умов – електричних і механічних. У цьому, більш загальному, розгляді до них додаються **межові теплові умови** – адіабатичний (постійна

ентропія:  $S = \text{const}$ ,  $dS = 0$ ) або ізотермічний (постійна температура:  $T = \text{const}$ ,  $dT = 0$ ).

З трьох пар пов'язаних параметрів:  $T$ – $S$ ,  $X$ – $x$  і  $D$ – $E$  три незалежних параметра можуть бути обрані, очевидно, вісьмома способами. Завдання різних межових умов опису теплових, пружних і електричних властивостей полярних кристалів визначає вибір восьми різних термодинамічних функцій (потенціалів), за допомогою яких можна виразити основні рівняння стану п'єзоелектрика. Отримане вище рівняння (2.25) є тільки одним з них:

$$\begin{aligned}dU &= TdS + Xdx + EdD; \\dH &= TdS - xdX - DdE; \\dH_1 &= TdS - xdX + EdD; \\dH_2 &= TdS + Xdx - DdE; \\dA &= -SdT + Xdx + EdD; \\dG &= -SdT - xdX - DdE; \\dG_1 &= -SdT - xdX + EdD; \\dG_2 &= -SdT + Xdx - DdE,\end{aligned}\tag{2.28}$$

де  $H$  – ентальпія,  $H_1$  – пружна ентальпія,  $H_2$  – електрична ентальпія;  $A$  – вільна енергія Гельмгольца;  $G$  – вільна енергія Гіббса,  $G_1$  – пружна енергія Гіббса,  $G_2$  – електрична енергія Гіббса. Індеси біля векторних та тензорних параметрах для простоти опущені.

З рівняння (2.26) було отримано три рівняння стану (2.27). Зі збільшенням числа термодинамічних функцій до восьми зростає і число рівнянь стану. Наприклад, в якості незалежних змінних можна обрати електричну індукцію  $D$ , деформацію  $x_m$  і температуру  $T$ . Тоді термодинамічним потенціалом виявляється **вільна енергія Гельмгольца**, і рівняння стану діелектрика відрізняються від рівнянь (2.26):

$$\begin{aligned}-S &= (\partial A / \partial T)_{x,D}; \\X_m &= (\partial A / \partial x_m)_{T,D}; \\E_i &= (\partial A / \partial D_i)_{T,x}.\end{aligned}$$

Рівняння стану можна записати у вигляді лінійних диференціалів із незалежним змінним:

$$\begin{aligned} dS &= (\partial S / \partial T)_{D,x} dT + (\partial S / \partial x_m)_{D,T} dx_m + (\partial S / \partial D_i)_{x,T} dD_i; \\ dX_n &= (\partial X_n / \partial T)_{D,x} dT + (\partial X_n / \partial x_m)_{D,T} dx_m + (\partial X_n / \partial D_i)_{x,T} dD_i; \\ dE_j &= (dE_j / \partial T)_{D,x} dT + (dE_j / \partial x_m)_{D,T} dx_m + (dE_j / \partial D_i)_{x,T} dD_i. \end{aligned} \quad (2.29)$$

Оскільки потенціалів вісім, то усього таких рівнянь 24. Коефіцієнтами у цих рівняннях стану є *узагальнені піддатливості* – вони визначають зв'язок різних полів (електричних, механічних, температурних). Найбільш важливі з них вже згадувалися раніше в зв'язку з описом п'єзоефекту: тензори другого рангу ( $\epsilon_{ij}$  и  $\beta_{ij}$ ), тензори третього рангу (наприклад,  $d_{in}$ ,  $e_{im}$ ,  $h_{jn}$ ,  $g_{jn}$ ), тензори четвертого рангу ( $c_{mn}$  и  $s_{mn}$ ). Тут індекси  $i, j, k = 1, 2, 3$ ;  $m, n = 1, 2, \dots, 6$ , тобто використана матрична запис.

### 2.2.2. Термодинаміка п'єзоефекту

Термодинамічні потенціали (2.28), у тому числі вільна енергія Гельмгольца, дозволяють описати не тільки п'єзоефект, але й піроелектричний ефект (розглядається далі у підрозділі 2.), сегнетоелектрики і інші явища. Для опису тільки п'єзоефекту варто знехтувати тепловими змінами, розглядаючи перші 4 потенціали (2.28) як адіабатичні ( $dS = 0$ ), а наступні 4 потенціали – як ізотермічні ( $dT = 0$ ).

Конкретно з наведеного прикладу – вільної енергії Гельмгольца – з двох останніх рівнянь стану (2.29) з урахуванням  $dT = 0$  для п'єзоефекту можна отримати:

$$\begin{aligned} dX_n &= c^D_{mn} dx_m - h_{in} dD_i; \\ dE_j &= -h_{jm} dx_m + (\beta^x_{ij} / \epsilon_0) dD_i; \end{aligned}$$

де коефіцієнти

$$c^D_{mn} = (\partial X_n / \partial x_m)_D = (\partial^2 A / \partial x_n \partial x_m)_D$$

є пружні модулі в умовах постійної індукції (розділ ...), а параметр

$$(\beta^x_{ij} / \epsilon_0) = (\partial E_i / \partial D_j)_x = (\partial^2 A / \partial D_i \partial D_j)_x$$

це обернена діелектрична проникність затиснутого кристалу.



П'єзоефіцієнт  $h_{jm}$  також відноситься до однієї з узагальнених піддатливостей:

$$h_{jm} = -(\partial X_n / \partial D_j)_x = -(\partial E_i / \partial x_n)_D = -(\partial^2 A / \partial x_n \partial D_i).$$

Таку ж пару рівнянь можна повчити і з виразу для вільної енергії (2.26) і з інших термодинамічних потенціалів (2.29), число яких в умовах  $dS = 0$  і  $dT = 0$  скорочується до 4.

У результаті з термодинамічних співвідношень слідують всі чотири пари основних рівнянь п'єзоэффекту в нецентросиметричних кристалах і текстурах:

$$\begin{aligned} D_i &= d_{in} X_n + \epsilon_0 \epsilon_{ij} E_j; \\ x_m &= s_{mn}^E X_n + d_{jm} E_j; \\ D_i &= \epsilon_0 \epsilon_{ij}^x E_j + e_{im} x_m; \\ X_n &= c_{nm}^E x_m - e_{jn} E_j; \\ E_j &= (\beta_{ji}^x / \epsilon_0) D_i - h_{jm} x_m; \\ X_n &= c_{nm}^D x_m - h_{in} D_i; \\ E_j &= (\beta_{ji}^x / \epsilon_0) D_i - g_{jn} x_n; \\ x_m &= s_{mn}^D X_n - g_{im} D_i. \end{aligned}$$

Коефіцієнт електромеханічного зв'язку дорівнює:

$$\begin{aligned} K_{3B}^2 &= d_{jn}^2 / (\epsilon_0 \epsilon_{ij}^x s_{mn}^E) = e_{jm}^2 / (\epsilon_0 \epsilon_{ij}^x c_{mn}^E), \\ K_{3B}^2 &= \epsilon_0 h_{jm}^2 / (\beta_{ij}^x c_{mn}^D) = \epsilon_0 g_{im}^2 / (\beta_{ij}^x s_{mn}^D). \end{aligned}$$

Дві пари з цих співвідношень були отримані і досліджені в попередньому розділі, причому з їх допомогою були знайдені вирази для коефіцієнтів електромеханічного зв'язку – (2.1) і (2.3). З решти рівнянь п'єзоэффекту можуть бути отримані ще два співвідношення для  $K_{3B}$ .

За умови, коли тепловими ефектами нехтують, внутрішня енергія п'єзоелектрики визначається сумою пружною та електричної енергій:

$$U = 1/2 x_m X_n + 1/2 D_j E_i.$$

Використовуючи першу пару рівнянь п'єзоэффекту, це рівняння можна перетворити:

$$U = 1/2 X_n s_{nm}^E X_n + 1/2 X_n d_{in} E_i + 1/2 E_i d_{in} X_n + 1/2 \epsilon_{0ij} E_j E_i = \\ = W_{\text{ел}} + 2W_{\text{ЕМ}} = W_{\text{пруж}}.$$

Звідси коефіцієнт електромеханічної зв'язку можна знайти як

$$W_{\text{ЕМ}}^2 / (W_{\text{пруж}} W_{\text{ел}}) = K_{\text{зв}}^2, \quad (2.30)$$

де  $2W_{\text{ЕМ}} = dXE$  – взаємна енергія;  $W_{\text{пруж}} = 1/2 sX^2$  – пружна енергія;  $1/2 \epsilon_0 E^2$  – електрична енергія.

Це визначення справедливо і для третьої пари рівнянь п'єзоефекту. Проте для другої і четвертої пар рівнянь буде справедливим інше вираження для відносини квадрата взаємної енергії до твору електричної енергії на механічну

$$W_{\text{ЕМ}}^2 / (W_{\text{пруж}} W_{\text{ел}}) = K_{\text{зв}}^2 / (1 - K_{\text{зв}}^2). \quad (2.31)$$

Тільки за малих значень коефіцієнтів зв'язку ( $K_{\text{зв}} < 0,3$ ) можна вважати, що формули (2.30) і (2.31) наближено збігаються (це питання розглянуто в розділі 2.2, де відповідні вирази були отримані іншими методами).

## Резюме

1. Термодинамічна (феноменологічна) теорія дозволяє без уточнення молекулярних механізмів отримати всі основні рівняння, що описують прямий та обернений п'єзоефект на макроскопічному рівні. Саме ці рівняння використовуються в інженерних розрахунках, а параметри цих рівнянь можуть бути основою для порівняння властивостей різних п'єзоелектричних матеріалів.

2. Пружні, електричні та теплові властивості кристалів можна описати шістьма параметрами: двома механічними, двома електричними та двома тепловими параметрами. Теплові параметри необхідно враховувати для подальшого термодинамічного аналізу піроелектричного ефекту та пояснення, за яких умов п'єзоелектрик може демонструвати піроелектричний ефект.

3. Завдання різних межових (граничних) умов для опису пружних, електричних і теплових властивостей полярних кристалів визначає вибір восьми різних термодинамічних функцій (потенціалів), за допомогою яких можна виразити основні рівняння стану п'єзоелектрика. Найбільш доцільним для аналізу саме п'єзоефекту є

обрання термодинамічного потенціалу «вільна енергія Гельмгольца». З цього аналізу отримані вісім основних рівнянь п'єзоелектричного ефекту та основні формули для коефіцієнта електромеханічного зв'язку.

### 2.3. Фізична природа власної полярності кристалів

П'єзоелектрики відрізняються від інших кристалів особливим розміщенням електричних зарядів у структурі. Розташування іонів у п'єзоелектричному кристалі (або інших заряджених структурних елементів у п'єзоелектричній текстурі) таке, що його можна охарактеризувати електричним моментом. Тільки в тих 10 класах п'єзоелектриків, що одночасно демонструють і піроелектричні властивості, полярний момент може бути описаний матеріальним тензором *першого рангу* – тобто поляризацією, що існує самовільно (інакше – спонтанною поляризацією). В інших 10 класах п'єзоелектриків, що у рівноважних умовах не демонструють піроефекту, теж існують полярні моменти як тензори *другого* або *третього рангу*. Вони мають скомпенсований електричний момент (латентну, або приховану полярність), що виявляє себе як п'єзоэффект в умовах негідростатичного механічного впливу на кристал або текстуру.

#### 2.3.1. Діаграма зв'язку пружних, електричних та теплових ефектів

Пружні, теплові й електричні властивості полярних кристалів взаємозалежні. Діаграму цих зв'язків у вигляді двох трикутників із з'єднаними вершинами показано на рис. 2.7. Дев'ять ліній, що з'єднують вершини, символізують дев'ять лінійних ефектів, можливих у полярних кристалах. Три лінії цієї діаграми, що з'єднують вершини внутрішнього і зовнішнього трикутників, зображають теплові, електричні і механічні взаємодії. Лінія, що з'єднує праві вершини трикутників, символізує співвідношення  $\Delta Q = C\Delta T$ , що описує зв'язок основних теплових параметрів кристала. Лінія, що з'єднує верхні вершини трикутників, вказує на зв'язок електричних параметрів кристала в разі індукованої поляризації  $P_i = \epsilon_0 \chi_{ij} E_j$ . У

лівих вершинах діаграми відображено механічні властивості кристала  $X_{kl} = c_{klmn}x_{mn}$  – закон Гука ( $c_{klmn}$  – тензор пружної жорсткості).

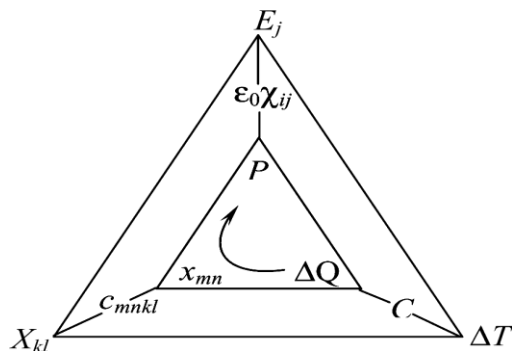


Рис. 2.7. Діаграма зв'язку теплових ( $\Delta T$ ,  $\Delta Q$ ), електричних ( $P_i$ ,  $E_j$ ) та механічних ( $X_{kl}$ ,  $x_{mn}$ ) властивостей полярного діелектрика

Шість сторін трикутника діаграми символізують лінійні ефекти, що відображають теплові, пружні й електричні властивості полярного кристала. Зокрема, нижні (горизонтальні) лінії показують термопружні явища – термічне розширення  $x_{mn} = \alpha_{mn}\Delta T$  та ін. Залежно від того, як реалізується процес, – адіабатично ( $\Delta Q = 0$ ) чи ізотермічно ( $\Delta T = 0$ ), а також у яких механічних умовах перебуває кристал: чи він «вільний» ( $X_{kl} = 0$ , тобто дозволені деформації) або ж «затиснутий» ( $x_{mn} = 0$ , заборонені деформації), – термопружні ефекти можна описувати різними лінійними співвідношеннями.

Можлива й різна спрямованість цих ефектів: первинним впливом може бути тепловий, а відгук – механічним (зміна деформацій  $x_{mn}$  або напруг  $X_{mn}$ ), або, навпаки, первинним впливом може бути механічне збудження кристала, а теплові реакції – вторинними (наприклад, у разі розтягування кристала він має охолоджуватися, а під час стискання – нагріватися).

Ліва частина діаграми (рис. 2.7) відповідає електромеханічним явищам. Якщо первинним збурюванням рівноважного стану є механічна деформація  $x_{mn}$  (кристал «вільний») або механічне напруження  $X_{mn}$  (кристал «затиснутий»), то електричними відгуками на цей вплив для розімкнутого кристала буде поява електричного поля відповідно

$E_i = h_{imn}x_{mn}$  та  $E_i = g_{ikl}X_{kl}$ . Для короткозамкненого кристала електричним відгуком є виникнення поляризованості  $P_j = e_{jmn}x_{mn}$  або  $P_j = d_{jkl}X_{kl}$ . Отже, як то було показано вище у розділі 1.4, залежно від граничних умов прямий п'єзоэффект описується чотирма лінійними співвідношеннями. Оберненому п'єзоэффекту відповідають аналогічні співвідношення: первинне збурювання у цьому разі є електричне поле (для розімкнутого кристала) або поляризація (для короткозамкненого), а відгуки також визначаються двома граничними механічними умовами (кристал вільний і кристал затиснений).

Права частина діаграми (рис. 2.7) характеризує електротеплові ефекти в полярному кристалі. Піроелектричний ефект виникає, коли фактором збурення є тепловий вплив, а відгук має електричну природу. Залежно від характеру термодинамічного процесу (ізотермічний, якщо  $\Delta T = 0$ , або адіабатичний, якщо  $\Delta Q = 0$ ), а також від електричних умов, у яких перебуває кристал (короткозамкнений або розімкнений), можливі чотири варіанти реалізації рівнянь, що описують піроефект:

$$P_i = \gamma_i \Delta T,$$

$$P_i = \gamma'_i \Delta Q,$$

$$E_j = \gamma''_j \Delta T,$$

$$E_j = \gamma'''_j \Delta Q,$$

де різні  $\gamma_j$  – пірокоефіцієнти за різних (межових) граничних умов.

Електрокалоричний ефект, очевидно, є оберненим до піроелектричного і також може бути описаний чотирма різними лінійними співвідношеннями – залежно від граничних умов.

Один з важливих наслідків зв'язку електричних, теплових і пружних ефектів у полярних кристалах – поява **вторинних ефектів**, шлях яких можна простежити за наведеною діаграмою. Наприклад, у п'єзоелектриках можна спостерігати вторинний піроефект, шлях якого позначено стрілкою усередині діаграми на рис. 2.7, і який у дійсності спостерігається за певних граничних умов, коли теплове розширення кристала зумовлює появу поляризації через п'єзоэффект. Інший наслідок цього взаємозв'язку – залежність перебігу теплових, електричних або механічних процесів у полярних кристалах від умов, у яких вони перебувають. Наприклад, теплоємність короткозамкне-

ного піроелектрика  $C^E$  відрізняється від теплоємності  $C^P$  розімкненого кристала; різними виявляться і теплоємності вільного ( $C^X$ ) та механічно затисненого ( $C^x$ ) кристалів. Так само пружні постійні в законі Гука для полярного кристала залежать від того, чи кристал короткозамкнений ( $c_{klmn}^E$ ), чи розімкнений ( $c_{klmn}^P$ ), а також від того, досліджується залежність  $X_{kl}(x_{nm})$  в ізотермічних ( $c_{klmn}^T$ ) або адіабатичних ( $c_{klmn}^S$ ) умовах.

### 2.3.2. Електричні моменти вищих порядків

Таким чином, п'єзоелектричні, піроелектричні та пружні властивості полярних кристалів мають спільну фізичну природу. Загальна електрична властивість усіх нецентросиметричних (ацентричних) кристалів – це п'єзоэффект. Він можливий у 20 класах кристалів (з 32 можливих класів точкової симетрії). Із цих 20 ацентричних класів кристалів 10 класів належать до піроелектричної симетрії, а інші 10 можна назвати «істинними» п'єзоелектриками. Отже, кожний піроелектрик володіє п'єзоэффектом, але не навпаки.

В «істинних» п'єзоелектриках симетрія забороняє (для механічно вільних кристалів) векторний відгук на будь-який *скалярний* вплив. В ідеальних умовах (без механічного напруження) у п'єзоелектриках зміна гідростатичного тиску або температури не викликають ні об'ємного п'єзоэффекту, ні піроелектричного ефекту. Ці ефекти можливі лише для кристалів піроелектричної симетрії.

Проте і в таких «істинних» п'єзоелектриках електричний відгук можна спричинити *нескалярним* впливом, а також за особливих межових умов, у яких знаходиться кристал або текстура. Так, *об'ємний п'єзоэффект* реалізується у п'єзоелектричних композитах, а *третинний піроэффект* можливий у разі неоднорідного нагрівання п'єзоелектриків (під дією градієнта температури – вектора). Більше того, піроелектричний відгук можна отримати в «істинних» п'єзоелектриках навіть в умовах скалярного (однорідного) теплового впливу, коли межові (граничні) умови забороняють частину термічних деформацій.

Спонтанно поляризовані кристали (піроелектрики й сегнетоелектрики) відрізняються від інших п'єзоелектриків ***одновимірною упорядкованістю (1D)***, тобто «квазі-дипольною» структурою. За аналогією (і з таким же рівнем наближення) в «істинних»

п'єзоелектриках-непіроелектриках можна припустити наявність власної *латентної* (прихованої) полярності (рис. 2.8).

На відміну від *дипольного* (піроелектричного) моменту  $P_i$  полярність деяких п'єзоелектриків (наприклад, кварцу) можна було б подати *секступольним* електричним моментом  $P_{nm}$  (розмірністю  $2D$ , рис. 2.8, б). В інших «істинних» п'єзоелектриках (наприклад, у напівпровідникових кристалах класу  $A^{III}B^V$ ) латентна полярність відповідає об'ємному ( $3D$ ) *октупольному* електричному моменту  $P_{mnk}$ , що схематично показаним на рис. 2.8, в.

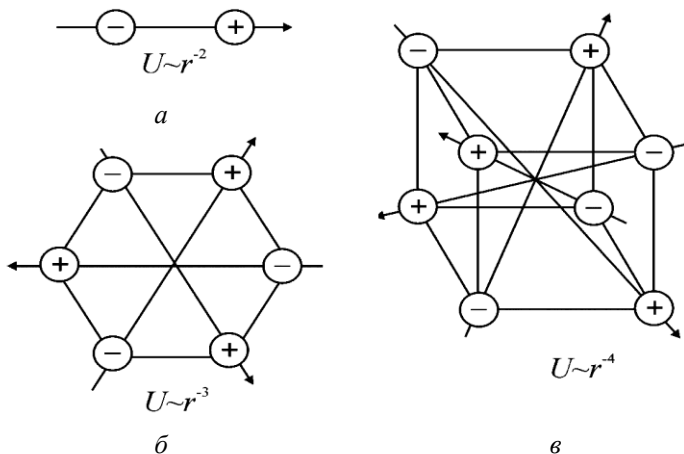


Рис. 2.8. Спрощене подання власної полярності в нецентросиметричних кристалах: а – у піроелектриках 10 полярних класів домінує одновимірний полярний мотив диполя, а енергія взаємодії диполів спадає з відстанню як  $\sim r^{-2}$ ; б – у п'єзоелектриках нижчої симетрії домінує двовимірний полярний мотив секступоля, енергія взаємодії спадає з відстанню як  $\sim r^{-3}$ ; в – у п'єзоелектриках вищої симетрії домінує тривимірний полярний мотив октуполя, енергія взаємодії октуполів спадає з відстанню як  $\sim r^{-4}$

Як відомо, енергія електричного поля, збудженого у навколишньому просторі *одиначним* електричним зарядом, зменшується з відстанню  $r$  повільно – як  $r^{-1}$ . Енергія електричного поля *диполя* (у цій моделі – спонтанна поляризація) зменшується з відстанню  $r$  значно швидше – пропорційно  $r^{-2}$ . Розрахунок показує, що в разі «потрій-

ного диполя» – секступоля – енергія зменшується в просторі ще швидше за законом  $r^{-3}$ , а у випадку почотверного диполя» – октуполя – темп зниження енергії електричного поля з відстанню стає ще більшим: пропорційно  $r^{-4}$ .

Таким чином, в різних п'єзоелектриках те чи інше *несиметричне* розташування електричних зарядів може бути охарактеризовано різними структурними мотивами, наприклад, диполем, секступолем або октуполем (квадруполь має центр симетрії). Дослідження піроелектричного відгуку п'єзоелектриків в умовах частково обмежених термодформацій дає змогу експериментально декомпенсувати як секступольну  $2D$ , так і октупольну  $3D$  власну полярність п'єзоелектричних кристалів і, таким чином, експериментально визначити компоненти як секступольного, так і октупольного електричних моментів.

Температурні залежності полярних моментів різних рангів, розраховані за даними вимірювання ефективних пірокоефіцієнтів, показано на рис. 2.9. У лінійних піроелектриках спонтанна поляризація  $P_c$  (електричний момент першого порядку  $M_{\Pi} = P_c$ ) поступово знижується з підвищенням температури аж до температури плавлення  $T_m$ , а модуль пірокоефіцієнта  $|\gamma|$  трохи зростає з підвищенням температури (рис. 2.9, а). У «нелінійних піроелектриках» (сегнетоелектриках) спонтанна поляризація зменшується з підвищенням температури швидше:  $P_c \sim (\theta - T)^{1/2}$  і спадає до нуля в точці Кюрі  $\theta$ , де пірокоефіцієнт  $|\gamma| = dP_c/dT$ , досягає максимальної величини (рис. 2.9, б).

У п'єзоелектриках з «планарною компенсацією» власної полярності методом обмеження термодформацій з'ясовано, що компонента  $\Delta P$  секступоля (електричного моменту другого порядку  $M_{nm}$ ) знижується з підвищенням температури за лінійним законом:  $\Delta P \sim (\theta - T)$ . В такому разі пірокоефіцієнт  $|\gamma|$  залишається майже постійним (рис. 2.9, в). У п'єзоелектриках з «об'ємною компенсацією» внутрішньої полярності, як показано на рис. 2.9, г, компонента  $\Delta P$  октуполя (електричного моменту третього порядку  $M_{nm}$ ) знижується з підвищенням температури за законом  $\Delta P \sim (\theta - T)^{-2}$ , і відповідний пірокоефіцієнт  $|\gamma|$  з підвищенням температури також зменшується. Темп температурного зниження електричних моментів різного рангу відповідає швидкості зменшення з відстанню елект-



ричної енергії елементарного диполя, секступоля й октуполя (див. рис. 2.9).

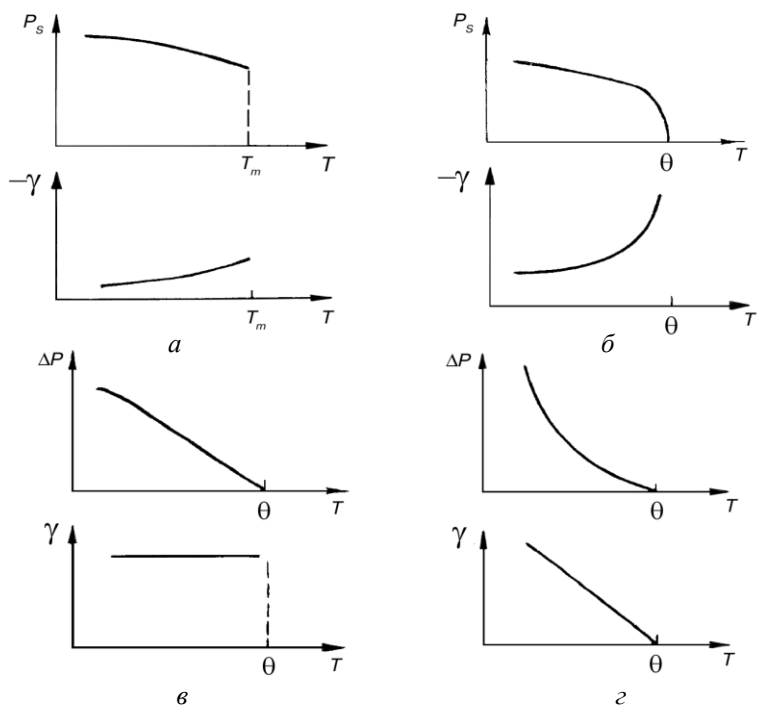


Рис. 2.9. Порівняння температурної залежності спонтанної поляризації  $P_s$ , пірокоефіцієнта  $\gamma$  і мультипольного моменту  $\Delta P$  різних ацентричних кристалів: *a* – піроелектрики; *б* – сегнетоелектрики; *в* – п'єзоелектрики з планарно ( $2D$ ) скомпенсованою полярністю; *г* –  $3D$  – п'єзоелектрики

Як приклад, на рис. 2.10 подано результати докладного експериментального дослідження полярних властивостей найбільш вивченого «істинного» п'єзоелектрика – кварцу. Видно, що температурні залежності різних теплових параметрів цього кристала (теплопровідність  $\alpha_1$  і  $\alpha_3$ ), його пружних параметрів (піддатливість  $s_{kl}$ ) і п'єзоелектричних модулів ( $d_{11}$  і  $d_{14}$ ) змінюються з підвищенням температури за складними законами. У той же час знайдена з «піроелектричних» вимірювань компонента секступоля  $\Delta P$  зменшується з

підвищенням температури за регулярним і простим законом ( $\theta - T$ ), де  $\theta$  – температура  $\alpha \rightleftharpoons \beta$  ФП у кварці.

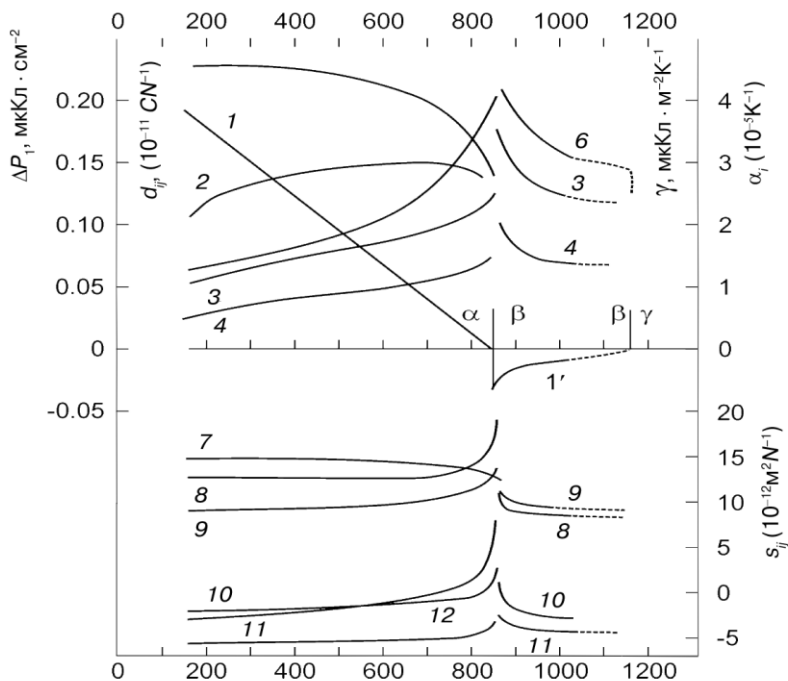


Рис. 2.10. Температурна залежність власної («прихованої») поляризованості кварцу порівняно з основними тепловими й пружними характеристиками цього кристала:

1 – компонента  $\Delta P_1$  – за дослідженням зрізу [100] низькотемпературної  $\alpha$ -фази кварцу; 1' – компонента  $\Delta P_1$  – за дослідженням стрижня [110] у високотемпературній  $\beta$ -фазі кварцу; 2 – пірокоефіцієнт ТПЕЛ для пластинки зрізу [100] низькотемпературної  $\alpha$ -фази кварцу; 3, 4 – компоненти  $\alpha_1$  (3) і  $\alpha_3$  (4) – коефіцієнти термічного розширення кварцу; 5, 6 – компоненти  $d_{11}$  (5) і  $d_{14}$  (6) п'єзomodуль  $\alpha$ -фази кварцу; 7–12 – компоненти пружної піддатливості  $0,5S_{66}$  (7),  $S_{11}$  (8),  $S_{33}$  (9),  $S_{12}$  (10),  $S_{13}$  (11) і  $S_{44}$  (12)

Природа спонтанної поляризації піроелектриків (і, тим більше, власної полярності п'єзоелектриків) не зводиться тільки до зсувів **іонних** підґраток, але має бути врахована конфігурація **елект-**

*ронної* структури кристала. Відомо, наприклад, що вуглець кристалізується в структурі алмазу. Крім найпоширенішої в природі кубічної (центросиметричної) структури алмазу  $m\bar{3}m$ , кристалічний вуглець може іноді мати й піроелектричну (в'юртцитну,  $6mm$ ) модифікацію. Особливості розподілу електронної щільності в кристалі істотно впливають на симетрію кристалічних ґраток. У зв'язку з цим відзначимо, що навіть прості за хімічним складом кристали хімічних елементів: селен Se і телур Te мають досить складну кристалічну структуру, – вони належать до п'єзоелектриків типу кварцу (клас симетрії 32). Власну полярність згаданих одноатомних кристалів, мабуть, зумовлено асиметрією *електронної структури*.

### 2.3.3. Експериментальні дані про спорідненість п'єзоелектриків і піроелектриків

У зв'язку з розглядом уявлень про *латентну (приховану) полярність* важливо відзначити тісне споріднення фізичних механізмів піроелектриків і п'єзоелектриків. Найкращим прикладом подібності цих фізичних механізмів є *поліморфізм*  $43m$  і  $6mm$  симетрій у сульфаті цинку ZnS, що може існувати, як у сфалеритній  $43m$  (п'єзоелектричній), так і у в'юртцитній  $6mm$  (піроелектричній) формах.

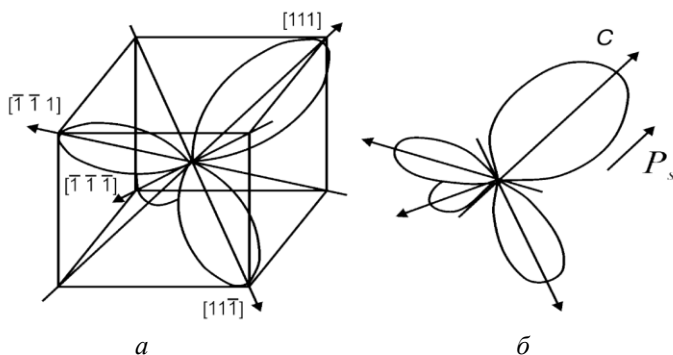


Рис. 2.11. Спрощене подання октупольного електричного моменту в п'єзоелектрику полярної кубічної симетрії (зі структурою в'юртциту) і його зміна за умови часткового обмеження механічних деформацій

Першу, полярну структуру сфалериту можна описати *октупольним електричним моментом* елементарної комірки  $4\text{ZnS}$ . Ця структура характеризується чотирма полярними осями третього порядку типу  $[111]$ , що перетинаються під кутом  $109,5^\circ$  (рис. 2.11, а). У механічно вільному кристалі ця тривимірна ( $3D$ ) полярна структура електрично цілком скомпенсована.

Друга, в'юртцитна модифікація  $\text{ZnS}$  має не тільки октупольний момент, але також і *дипольний момент* ( $1D$ ), що обумовлює його піроелектричні властивості. На рис. 2.11, б показано, як структура в'юртциту із симетрією  $\bar{4}3m$  та скомпенсованим октупольним моментом перетворюється в піроелектричну структуру сфалериту із симетрією  $6mm$ , у якій, крім октупольного моменту, додатково з'являється і *дипольний момент* – спонтанна поляризація. Поліморфні структури  $6mm$  і  $\bar{4}3m$  у кристалі  $\text{ZnS}$  настільки близькі енергетично, що здатні трансформуватися одна в одну і чергуватися у вигляді двійників у тому самому кристалі.

В останні роки експериментальним шляхом було знайдено просторовий розподіл механоелектричної чутливості полярних кристалів. На рис. 2.12 показано, як фактично виглядає розподіл повздовжнього та поперечного п'єзомодулів кристалу ніобіту літію.

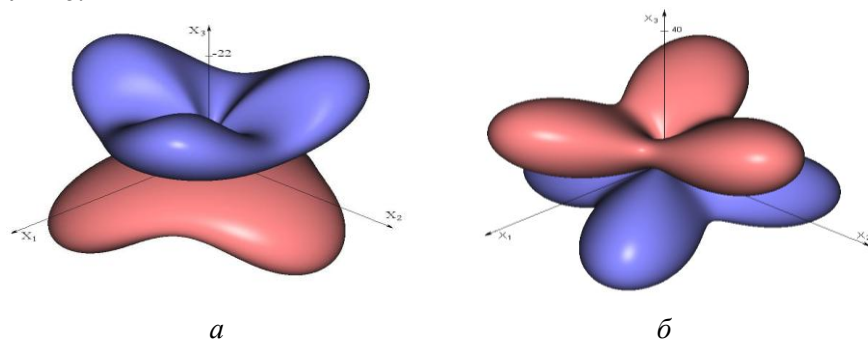


Рис. 2.3.6. Вказівні поверхні поперечного (а) та повздовжнього (б) п'єзоелектричного ефекту в кристалах  $\text{LiNbO}_3:\text{MgO}$

Зв'язок між піроелектрикою і п'єзоелектрикою впливає також і зі згаданих вище *електрично індукованих ефектів*: прикладене ззовні електричне поле («електричний зсув») у будь-якому твер-

дому діелектрику індукує полярну вісь (і піроелектричні властивості). Очевидно, що з появою полярної осі центр симетрії зникає, а штучно отримана «піроелектрика» супроводжується п'єзо ефектом. Отже, у разі електричного зсуву (індукованої поляризації) виникають одночасно як піроефект, так і п'єзо ефект. Важливо відзначити, що прикладеним іззовні електричним зсувом ці ефекти неможливо одержати *роздільно* – вони з'являються разом. Зв'язок обох ефектів у цьому разі очевидний. Прояв індукованих електричним зсувом ефектів залежить від величини діелектричної проникності  $\epsilon$ . У більшості діелектриків  $\epsilon < 10$  і індуковані полем ефекти дуже малі. Але ж в області розмитого сегнетоелектричного ФП, де  $\epsilon > 10^4$  і електроіндуковані п'єзо- і піроактивності настільки великі, що набувають технічного застосування.

Ще є багато відомостей про подібність різних фізичних властивостей ацентричних кристалів – незалежно від їх належності до піро- або п'єзоелектриків. Багато що (зокрема й *електричні* властивості п'єзоелектриків) свідчить про реальну їх латентну полярність.

1. У разі кристалізації п'єзоелектрика з розплаву його *густина*  $\rho$  *зменшується*, на противагу зміні  $\rho$  неполярних кристалів. Наприклад, кристал GaAs може плавати у власному розплаві, як лід у воді: збільшення об'єму речовини у процесі кристалізації зумовлено встановленням у ньому полярних зв'язків, зокрема й полярно-нейтральних.

2. Температурна залежність коефіцієнта *термічного розширення*  $\alpha$  у п'єзоелектриках за низьких температур не підкоряється закону  $\alpha \sim T^3$ , в деякому інтервалі має негативне значення, потім проходить через нуль, як правило, в інтервалі температур 10–100 К (рис. 2.13, *а*), що свідчить про процеси низькотемпературного упорядкування полярних зв'язків.

3. В ацентричних кристалах коефіцієнт «теплого опору»  $R_t$  (обернений коефіцієнтів теплопровідності) значно перевищує величину  $R_t$  центросиметричних кристалів (рис. 2.13, *б*). *Зниження теплопровідності* п'єзоелектриків і піроелектриків зумовлено особливостями фононних механізмів розсіювання енергії (унаслідок сильного зв'язку акустичних і оптичних фононів).

4. Фундаментальне *діелектричне поглинання* в п'єзоелектриках стає помітним уже в діапазоні НВЧ. У нецентросимет-

ричних кристалах енергія НВЧ поля, збуджуючи оптичні коливання ґраток, завдяки оптико-акустичному зв'язку коливальних мод можуть трансформуватися в акустичні моди коливань кристалічних ґраток (теплота). Тому й поглинання високочастотної енергії фононами у п'єзоелектриках з наближенням до власних частот коливань кристалічних ґраток починає значно перевищувати аналогічне поглинання в центросиметричних кристалах (рис. 2.13, в).

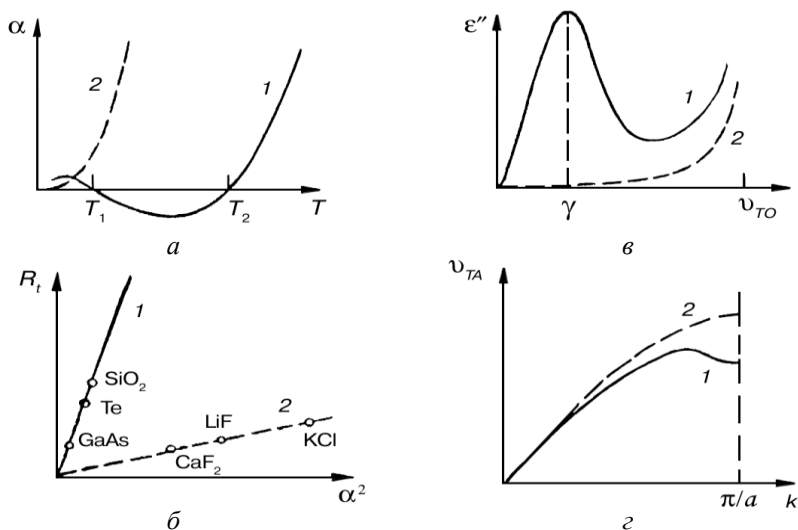


Рис. 2.13. Теплофізичні (а, б) і динамічні (в, г) властивості п'єзоелектричних кристалів (1) порівняно зі звичайними центросиметричними кристалами (2)

5. Особливості теплових і електрофізичних властивостей п'єзоелектриків корелюють з *аномалією їх поперечної акустичної моди* поблизу межі зони Бріллюєна, що спостерігається, наприклад, у кристалах GaAs і кварцу (рис. 2.13, г). Мінімум у залежності  $\nu_{\text{TA}}(k)$  указує на наявність короткодіючої взаємодії між найближчими атомами, яку можна характеризувати електричними мультипольними моментами.

Латентна полярність виявляється в нецентросиметричних кристалах. Наприклад, у п'єзоелектриках (як і в піроелектриках) спостерігається *уніполярність хімічних властивостей*. Так, у крис-

талах кварцу хімічне травлення відбувається набагато інтенсивніше у «додатному» напрямі полярно-нейтральної осі  $X$  порівняно з травленням у «від'ємному» напрямі тієї ж осі. Через це «фігури травлення» на «+» і «-» поверхнях  $X$ -зрізів кварцу значно розрізняються. Так само і в кубічному кристалі арсеніду галію хімічні властивості двох протилежних поверхонь (111)-зрізу кристала сильно відрізняються одна від одної, що суттєво впливає на методики нанесення електродів на цей кристал.

Латентна полярність впливає не тільки на хімічні властивості поверхні п'єзоелектриків, але й виявляється в їх об'ємних властивостях: відомо, що в додатному і від'ємному напрямках полярно-нейтральних осей п'єзоелектриків (наприклад, кварцу) розрізняються його *механічні властивості* (наприклад, міцність, твердість).

Отже, подібність фізичних властивостей полярних кристалів різних класів симетрії очевидна. Власні електричні моменти в них характеризуються різними мультиполями, які можна подати для кожного класу симетрії певним набором мультиполів. У піроелектриках домінує дипольний мотив структури. Їх секступоль можна подати як полярно-нейтральне об'єднання трьох диполів, а октуполь – як суму трьох секступолей. У разі «істинних» п'єзоелектриків їх внутрішня полярність скомпенсована, але виявляється вона може за певних граничних умов, «спотворюючи» форму секступолів й октуполів (рис. 2.11).

Певне спотворення мультиполів призводить до «виділення» з них дипольного моменту – тобто вектора «спонтанної» поляризації. П'єзоелектрик перетворюється в «штучно створений піроелектрик». На рис. 2.11, *а* було показано електричний момент, цілком скомпенсований за чотирма просторовими діагоналями кубічного нецентросиметричної елементарної комірки, так що за однорідного зовнішнього впливу (наприклад, температури) сумарна полярність не змінюється; на рис. 2.11, *б* зображено, як в октуполі, унаслідок спеціального часткового обмеження деформацій, один з полярно-нейтральних напрямів перетворюється в особливий полярний напрям з дипольним компонентом  $P_c$ . Відповідно до принципу Кюрі кристал перетворюється в «штучний піроелектрик». У відомому піроелектрику *танталаті літію* епюра внутрішньої полярності подібна до показаної на рис. 2.11, *б*.

Спорідненість п'єзоелектричного і піроелектричного ефектів і можливість створити піроелектричний відгук у п'єзоелектрику спонукає застосувати термодинамічну теорію не тільки для п'єзоелектричного, але й для піроелектричного ефекту.

## Резюме

1. Полярні кристали і текстури відрізняються тим, що їх електричні, пружні і теплові характеристики взаємозалежні. Більш того, навіть під час дослідження (або в умовах використання у приладах) тільки електричного ефекту (наприклад, поляризації) виявляється, що відповідні електричні параметри залежать від межових механічних та теплових умов: так, діелектрична проникність механічно вільного кристалу ( $\epsilon^X$ ) відрізняється від параметру  $\epsilon^x$  – проникності затисненого п'єзоелектричного кристалу (що не може деформуватися), і завжди  $\epsilon^X > \epsilon^x$ . Таким же чином, якщо полярний кристал піддається дії змінного електричного поля в адіабатичних умовах (не встигає обмінюватись енергією з навколишнім середовищем), то його проникність  $\epsilon^S$  буде меншою за  $\epsilon^T$ , що отримана в ізотермічних умовах.

2. У п'єзоелектриках пружна жорсткість  $c$  (або пружна піддаєтливність  $s$ ) навіть за умов «чисто механічного» експерименту буде залежати від *електричного* стану кристалу (замкнений – розімкнений), і тому  $c^E \neq c^D$ , у ряді випадків вони відрізняються у кілька разів. З тієї ж причини різняться також адіабатичні ( $c^S, s^S$ ) та ізотермічні ( $c^T, s^T$ ) пружні параметри.

3. В умовах, здавалось би, «чисто теплового» експерименту – наприклад, під час вимірювання теплоємності  $C$  значною може бути розходження  $C^E$  і  $C^D$  (тобто, коли електроди на досліджуваному кристалі замкнені чи розомкнені). Точно також різняться теплоємності механічного вільного і механічно затисненого кристалів:  $C^S \neq C^T$ .

4. Нецентросиметричне розташування електричних зарядів в полярних кристалах може бути охарактеризовано різними структурними мотивами, наприклад, диполем, секступолем або октуполем. Найбільш вивчений випадок – **дипольний структурний мотив**, спонтанна поляризація, «вбудований в структуру» полярний вектор (тензор першого рангу) забезпечує *векторний відгук*



кристала або текстури на довільну *скалярну* зовнішню дію: наприклад, об'ємний п'єзоэффект як реакцію на гідростатичний тиск або піроелектричний ефект як полярний відгук на однорідний нагрів (або охолодження).

5. Секступольний або октупольний електричний момент (відповідно, тензори другого або третього рангу) – це скомпенсована (латентна) внутрішня полярність. Тому довільна скалярна дія не «пробуджує» у такому п'єзоелектрику векторний відгук (немає об'ємного п'єзоэффекту як і нема піроелектричного відгуку). Лише тензорні зовнішні дії – така як механічна напруження (тензор  $X_{ij}$ ) або градієнт температури (вектор  $\text{grad}T$ ) здатні у кристалі з прихованою полярністю до векторного відгуку (п'єзоэффект чи третинний піроефект).

5. У п'єзоелектриках із «планарною компенсацією» власної полярності методом обмеження термодформацій знайдено, що компонента  $\Delta P$  секступоля (електричного моменту другого порядку  $M_{nm}$ ) знижується з підвищенням температури за лінійним законом:  $\Delta P \sim (\theta - T)$ . «Ефективний пірокоефіцієнт  $|\gamma|$ » залишається майже постійним. У п'єзоелектриках з «об'ємною компенсацією» внутрішньої полярності компонента  $\Delta P$  октуполя (електричного моменту третього порядку  $M_{nm}$ ) знижується з підвищенням температури за законом  $\Delta P \sim (\theta - T)^{-2}$ , і відповідний «ефективний пірокоефіцієнт  $|\gamma|$ » з підвищенням температури також зменшується.

### Контрольні запитання до підрозділів 2.1.–2.3.

1. Що знаходяться на стику двох класичних наукових напрямів: механіки твердого деформованого тіла і електродинаміки суцільних середовищ?
2. Чим характеризують електромеханічний зв'язок у п'єзоелектриках?
3. Пояснити механізм електромеханічної взаємодії у разі прямого п'єзоэффекту.
4. Визначити товщинний коефіцієнт зв'язку і зсувні коливання п'єзоелектричної пластини.

5. Якими параметрами описують теплові, пружні та електричні властивості п'єзоелектрика?
6. Як термодинамічні потенціали і вільну енергію Гельмгольца можна описати п'єзоэффект і піроелектричний ефект сегнетома-теріалів?
7. Пояснити фізичну природу власної полярності кристалів.
8. Роз'яснити діаграму зв'язку пружних, електричних та теплових ефектів полярних кристалів.
9. Розповісти про електричні моменти вищих порядків у п'єзоматеріалах.
10. Чим відрізняються спонтанно поляризовані кристали (пірое-лектрики й сегнетоелектрики) від інших п'єзоелектриків?
11. Чому поліморфізм є важливим у зв'язку з розглядом уявлень про *латентну (приховану) полярність* і тісне споріднення фізи-чних механізмів піроелектриків і п'єзоелектриків?
12. Чим відрізняються полярні кристали і текстури?
1. 13. Від чого залежить пружна жорсткість, або пружна податли-вість у п'єзоелектриках?
13. Чому нецентросиметричне розташування електричних зарядів в полярних кристалах може бути охарактеризовано диполем, се-кступолем або октуполем.
14. Що забезпечує векторний відгук п'єзокристала або текстури на довільну скалярну зовнішню дію: наприклад, об'ємний п'єзоэффект як реакцію на гідростатичний тиск або піроелектри-чний ефект як полярний відгук на однорідний нагрів (або охо-лодження)?
15. Що таке секступольний або октупольний електричний момент (відповідно, тензори другого або третього рангу)?
16. Чому у п'єзоелектриках з «об'ємною компенсацією» внутріш-ньої полярності компонента  $\Delta P$  октуполя (електричного моме-нту третього порядку  $M_{nm}$ ) знижується з підвищенням темпера-тури?

## 2.4. Теорія піроелектричного і сегнетоелектричного ефектів

П'єзоелектрики тісно споріднені з піроелектриками. В усіх піроелектриках спостерігається прямий та обернений п'єзоелектричний ефект, але *тільки у піроелектриках* має місце дуже важливий для практичного застосування (у п'єзодатчиках) *об'ємний п'єзоэффект* – електричний відгук п'єзоелектрика на гідростатичний тиск. Тому й дослідження піроелектрики в 10 класах полярних кристалів фактично визначає дослідження можливості прояви об'ємного п'єзоэффекту в нецентросиметричних кристалах.

### 2.4.1. Механізм утворення піроэффекту

Механізм піроелектрики можна пояснити найпростішою моделлю – *одновимірною монокристала* (рис. 2.14). У ньому власний електричний момент має кожна елементарна комірка, позначена на рисунку як полярна молекула-диполь. Спонтанний електричний момент  $P_c$  обумовлений сумою елементарних моментів  $p_0$  однаково спрямованих диполів. У моделі піроелектрика (рис. 2.14, а) передбачається, що сила зв'язку всередині найпростішої молекули, яка складається з пари іонів, розділених відстанню  $a$ , більша, ніж сила зв'язку між сусідніми молекулами, розміщеними на відстані  $b$ . Таку елементарну комірку можна виокремити, наприклад, у спонтанно поляризованому кристалі CdS і в інших широкозонних напівпровідниках типу  $A^{II}B^{IV}$ , що належать до піроелектричного класу точкової симетрії  $6m$ .

У наведеній моделі одновимірною піроелектрика має спостерігатися також і *п'єзоэффект*, який, поряд з основним механізмом піроелектричної поляризації, *робить свій внесок у піроелектрику*. Справді, механічне розтягування або стискання дипольного ланцюжка призводить до зміни питомого електричного моменту:  $P \sim \Delta l/l$ . Таким чином, не тільки із загальних міркувань, але й з цієї моделі видно, що піроелектрик *повинен мати п'єзоелектричні властивості* (однак протилежний висновок для механічно вільних кристалів був би несправедливим).

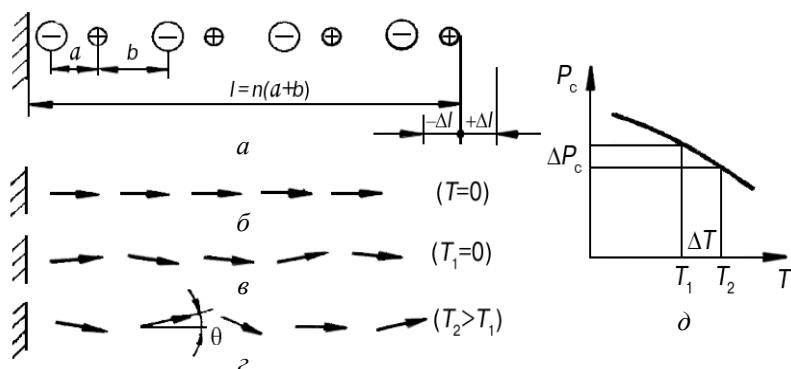


Рис. 2.14. Одновимірна модель піроелектричного кристала: *a* – система полярних **двойонних** молекул; *б* – орієнтація дипольних моментів молекул без теплового руху; *в* та *г* – різні ступені теплового розупорядкування й теплового розширення ланцюжка диполів; *д* – залежність спонтанної поляризованості від температури

Двохатомні полярні молекули на рис. 2.14, *б* замінено стрілками, які показують напрям дипольних моментів. В ідеалізованому випадку за абсолютної температури  $T = 0$  диполі строго орієнтовані (квантовими коливаннями ґратки можна знехтувати). В міру підвищення температури тепловий хаотичний рух спричиняє, по-перше, часткове **розупорядкування диполів**, а по-друге, – **теплове розширення кристала**. У кристалі, який вільно деформується, ці два механізми призводять до зменшення спонтанної поляризованості  $P_c$  з підвищенням температури  $T$  (рис. 2.14, *д*). Перший механізм виявляється у всіх полярних кристалах у разі зміни їх температури, але другий механізм – термічне розширення піроелектрика – в експерименті можна вилучити, якщо «заборонити» механічні деформації кристала (наприклад, жорстко розмістивши тонкий шар кристала на твердій підкладці, що не деформується).

Температурну зміну  $P_c$  **лінійних піроелектриків** – кристалів типу турмаліну або сульфату літію – зумовлено, головним чином, тепловим розширенням (під час охолодження – стисканням) кристала. Такий вид піроефекту, що зумовлюється п'єзоелектричним перетворенням термдеформацій, називають **вторинним піроефектом**.

Температурну зміну  $P_c$  *нелінійних піроелектриків*, до яких належать усі *сегнетоелектрики*, спричиняють переважно розупорядкування дипольної структури. Зміна дипольного упорядкування зумовлює **первинний піроефект**.

Через великий ступінь зміни спонтанної поляризації з підвищенням температури ( $dP_c/dE$ ) поблизу точки Кюрі саме сегнетоелектрики найчастіше застосовують як піроелектричні сенсори. Пропорційність зміни поляризованості вектора  $\Delta P$  зміні температури  $\Delta T$  обумовлена тим, що електричний момент кожного диполя  $\Delta p = p_0(1 - \cos\theta)$ . Оскільки кут  $\theta$  малий, його можна вважати пропорційним інтенсивності теплового руху:  $\theta \sim kT$ . Тому зміна температури на невелику величину  $\Delta T = T_2 - T_1$  відповідно змінює поляризованість  $\Delta P = \gamma_1 \Delta T$ , де  $\gamma_1$  – пірокоефіцієнт, який відповідає *первинному піроефекту*.

Для вторинного піроефекту пропорційність зміни  $\Delta P$  зі зміною  $\Delta T$  впливає з лінійного закону термічного розширення:  $\Delta l = \beta \Delta T$ , де  $\beta$  – коефіцієнт термічного розширення, а також з рівняння п'єзоелектру:  $\Delta P = e \Delta l / l$ , де  $e$  – п'єзоелектрична константа деформації. У результаті одержуємо лінійне рівняння вторинного піроефекту:  $\Delta P = \gamma_2 \Delta T$ .

З урахуванням обох піроефектів зміна поляризованості дорівнює:

$$P = (\gamma_1 + \gamma_2) \Delta T.$$

Оскільки температура  $T$  – скаляр, а поляризованість  $P$  – вектор, то й пірокоефіцієнт  $\gamma = \gamma_1 + \gamma_2$  являє собою також векторну величину. Але це особливий, «матеріальний», а не «силовий» вектор (як вектори напруженості полів  $E$ ,  $D$  або  $P$ ). Матеріальний тензор першого рангу (вектор) описує розподіл електричного відгуку в об'ємі піроелектрика: відповідна вказівна поверхня (індикатриса) має вигляд сфери.

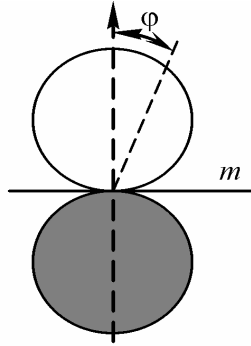


Рис. 2.15. Вказівна поверхня вектора піроелектричного коефіцієнта, темною сферою показаний від'ємний коефіцієнт

Сфера ця розташована на площині  $m$  й описується рівнянням:  $P(\varphi) = P \cos \varphi$ , де  $\varphi$  – кут, під яким із кристала вирізують пластинку, у якій досліджують піроефект,  $m$  – площина. Зріз піроелектричного кристала, перпендикулярний до напрямку спонтанної поляризованості ( $\varphi = 0$ ), має максимальні піроелектричні властивості, у той час, як у зрізі кристала, паралельному  $P_c$  ( $\varphi = \pi/2$ ), піроефекту немає.

#### 2.4.2. Термодинамічний опис піроефекту

Під час розглядання термодинаміки піроелектричного ефекту, піроелектрику визначають як зміну спонтанної поляризованості  $P_c$  механічно й електрично вільного кристала за однорідної зміни його температури  $T$ . Ця зміна характеризується пірокоефіцієнтом

$$\gamma_m^{X,E} = dP/dT,$$

де верхні індекси вказують на сталість компонентів електричного поля  $E_i$ , і механічного напруження  $X_m$  під час визначення  $\gamma$ . Як із простої моделі, так і зі строгого термодинамічного аналізу піроефекту впливає його феноменологічний поділ на *первинний* і *вторинний* з відповідними пірокоефіцієнтами  $\gamma^{(1)}$  та  $\gamma^{(2)}$ :

$$\gamma_m^{X,E} = \gamma_m^{(1)} + \gamma_m^{(2)} = \gamma_m^X + d_{mi}^T \cdot c_{ij}^{X,E} \cdot \alpha_j^{X,E}, \quad (2.32)$$

$$m, n = 1, 2, 3; i, j = 1, 2, \dots 6.$$

Внесок первинного піроефекту можна знайти, досліджуючи затиснутий кристал, деформації якого  $x_i = 0$ , тобто  $\gamma^{(1)} = \gamma_m^X$ . Внесок вторинного піроефекту відповідає різниці пірокоефіцієнтів вільного і затиснутого кристалів:  $\gamma_i^{(2)} = \gamma_m^{X,E} - \gamma_m^X$ , його можна розрахувати за формулою (2.32), якщо відомі компоненти п'єзомодуля  $d_{mi}^T$ , пружна жорсткість  $c_{ij}^{X,E}$  та коефіцієнт термічного розширення  $\alpha_j^{X,E}$ . Пірокоефіцієнт лінійних піроелектриків характеризується значенням  $\gamma = 10^{-7} - 10^{-5}$ , а піроефект сегнетоелектриків  $\gamma = 10^{-5} - 10^{-3}$  Кл · м<sup>-2</sup> · К<sup>-1</sup>.

Вимоги симетрії дозволяють як первинний, так і вторинний піроефекти тільки в 10 класах кристалів з 20 п'єзоелектричних класів. У піроелектриках існує «особливий полярний напрям», уздовж якого піроелектричний відгук максимальний.

В інших 10 п'єзоелектричних, але не в піроелектричних класах кристалів будь-який *скалярний* (однорідний) вплив, зокрема й температурний, не може призвести до векторного (електричного) відгуку за *однорідних* граничних умов, тобто, якщо кристал цілком вільний, цілком механічно затиснутий і т. ін. Для збудження електричного відгуку в п'єзоелектриках за рахунок теплового впливу потрібні або неоднорідність цього впливу (градієнт температури), або неоднорідні граничні умови.

Піроелектрик – це перетворювач теплової енергії в електричну енергію. Під час використання електрокалоричного ефекту, оберненого піроелектричному, електрична енергія перетворюється в теплову. Параметром оцінювання ефективності перетворення теплової енергії в електричну й навпаки – електричної в теплову – служить коефіцієнт електротеплового зв'язку  $K_{ет} = K_{те}$ , що вводиться за аналогією з коефіцієнтом перетворення одного виду енергії в іншу. Квадрат коефіцієнта теплоелектричного перетворення  $K_{ет}^2$  показує, яка частина підведеної до робочого елемента теплової енергії  $dW_t$  перетворюється в електричну  $dW_e$ ,

$$K_{ет}^2 = dW_e / dW_t. \quad (2.33)$$

Через труднощі, пов'язані з визначенням величини  $K_{ет}$  для динамічних режимів роботи елементів різних конструкцій, ефекти-

вність теплоелектричного перетворення зазвичай оцінюють під час використання квазістатичних термодинамічних співвідношень, які одержують на підставі термодинамічного потенціалу Гіббса ( $G$ ) або ж електричного потенціалу Гібса ( $G_2$ ), що описують рівноважні властивості кристалів.

Як було показано раніше (підрозділ 2.2.1), існує вісім термодинамічних потенціалів, які відповідають шістьом комбінаціям термодинамічних змінних  $D$  і  $E$ ,  $x$  і  $X$ ,  $S$  і  $T$ , три з яких вибираються залежними, а ті три, що залишаються, – незалежними змінними. Незалежні змінні потенціалу  $G$  – це механічне напруження ( $X$ ), електричне поле ( $E$ ), температура ( $T$ ), а залежні – деформація ( $x$ ), електричне зміщення ( $D$ ) та ентропія ( $S$ ). Незалежними змінними потенціалу  $G_2$  є: деформація ( $x$ ), електричне поле ( $E$ ), температура ( $T$ ); а залежними – напруга ( $X$ ), електричне зміщення ( $D$ ) й ентропія ( $S$ ). Прирощування термодинамічних потенціалів визначаються роботою, яку виконує елемент за визначених граничних умов, накладених функціональною специфікою елемента:

$$dG = -x_i dX_i - D_n dE_n - S dT,$$

$$dG_2 = X_i dx_i - D_m dE_m - S dT,$$

де  $x_j = -\partial G/\partial X_j$ ;  $D_n = -\partial G/\partial E_n$ ;  $S = -\partial G/\partial T$  і відповідно  $X_j = -\partial G_2/\partial x_j$ ;  $D_m = -\partial G_2/\partial E_m$ ;  $S = -\partial G_2/\partial T$ ; тут:  $i, j = 1, 2, \dots, 6$  та  $n, m = 1, \dots, 3$ .

Вибір того чи того потенціалу (з восьми можливих) для оцінювання роботи, виконуваної термодинамічною системою, визначають за механічними, електричними й тепловими граничними умовами, за яких працює елемент пристрою.

Зміні незалежних параметрів ( $X$ ,  $E$ ,  $T$ ) відповідають рівняння стану для залежних параметрів ( $x$ ,  $D$ ,  $S$ ), де верхні індекси  $X$ ,  $E$ ,  $T$  – граничні умови, за постійних значень яких потрібно виміряти матеріальні постійні кристала:

$$\begin{aligned} dx_i &= s_{ij}^{E,T} dX_j + d_{nj}^T dE_n + \alpha_j^{X,E} dT; \\ dD_n &= d_{nj}^{E,T} dX_j + \epsilon_{nm}^{X,T} dE_m + \gamma_n^{X,E} dT; \\ dS &= \alpha_j^{X,E} dX_j + \gamma_n^{X,E} dE_n + C^{X,E} dT/T. \end{aligned} \quad (2.34)$$

У виразах (2.34) використано такі позначення:



$s_{ij}^{E,T} = \partial x_i / \partial X_j = -\partial^2 G / (\partial X_i \partial X_j)$  – тензор пружної піддатливості (тензор четвертого рангу);

$d_{nj}^{E,T} = d_{nj}^T = \partial x_j / \partial E_n = \partial D_n / \partial X_j = -\partial^2 G / (\partial X_j \partial E_n)$  – тензор п'єзоелектричного модуля (тензор третього рангу);

$\varepsilon_{nm}^{X,T} = \partial D_n / \partial E_m = -\partial^2 G / (\partial E_n \partial E_m)$  – тензор діелектричної проникності (тензор другого рангу);

$\alpha_j^{X,E} = \partial x_j / \partial T = -\partial^2 G / (\partial T \partial X_j)$  – тензор термічного розширення вільного кристала (тензор другого рангу);

$\gamma_n^{X,E} = \gamma_n^X = \gamma_n^E = \partial D_n / \partial T = \partial S / \partial E_n = -\partial^2 G / (\partial T \partial E_n)$  – піроелектричний коефіцієнт (тензор першого рангу);

$C^{X,E} = T \partial S / \partial T = -T \partial^2 G / \partial T^2$  – питома об'ємна теплоємність; це – скалярна величина (тензор нульового рангу).

Після перетворень маємо  $d_{in}^{X,T} = d_{nj}^{E,T} = d_{nj}^T$ , оскільки результат частинного диференціювання повного диференціалу від порядку визначення частинних похідних не залежить. Слід зазначити, що надалі властивості піроелектричних кристалів будемо розглядати за умов спонтанної поляризації:  $E = 0$ ,  $D = P$ , тому піроелектричні рівняння термодинамічного стану запишемо так:

$$\begin{aligned} dx_i &= s_{ij}^{E,T} dX_j + \alpha_j^E dT; \\ dP_n &= d_{nj}^T dX_j + \gamma_n^X dT; \\ dS &= \alpha_j^{X,E} dX_j + C^{X,E} dT/T. \end{aligned} \quad (2.35)$$

Точно так само зміні незалежних параметрів ( $x$ ,  $E$ ,  $T$ ) відповідають рівняння термодинамічного стану для залежних змінних ( $X$ ,  $D$ ,  $S$ ), причому верхні індекси  $x$ ,  $E$ ,  $T$  вказують на матеріальні константи за умов постійності деформацій, електричного поля й температури:

$$\begin{aligned} dX_i &= c_{ij}^{X,E} dx_j - e_{mi}^{X,T} dE_m - \lambda_i^{X,E} dT; \\ dD_n &= e_{nj}^{E,T} dx_j + \varepsilon_{nm}^{X,T} dE_m + \gamma_n^{X,E} dT; \\ dS &= \lambda_j^{X,E} dx_j + \gamma_m^{X,T} dE_m + C^{X,E} dT/T. \end{aligned} \quad (2.36)$$

У виразах (2.36) використано такі позначення:

$c_{ij}^{E,T} = \partial X_i / \partial x_j = -\partial^2 G_2 / (\partial x_j \partial X_i)$  – тензор пружної твердості (четвертого рангу);

$e_{mj}^{x,T} = e_{mj}^T = \partial D_m / \partial x_j = -\partial X_j / \partial E_m = -\partial^2 G_2 / (\partial E_m \partial x_j)$  – тензор п'єзоелектричної деформації (третього рангу);

$\epsilon_{nm}^{x,T} = \partial D_n / \partial E_m = -\partial^2 G_2 / (\partial E_n \partial E_m)$  – тензор діелектричної проникності в недеформованому кристалі (тензор другого рангу);

$\lambda_j^{x,E} = -\lambda_j^E = \partial X_j / \partial T = \partial S / \partial x_j = -\partial^2 G_2 / (\partial T \partial x_j)$  – тензор термопружного напруження (тензор другого рангу);

$\gamma_n^{x,E} = \gamma_n^x = \partial D_n / \partial T = \partial S / \partial E_n = -\partial^2 G_2 / (\partial T \partial E_n)$  – пірокоефіцієнт недеформованого кристала (тензор першого рангу);

$C^{x,E} = T \partial S / \partial T = -T \partial^2 G_2 / \partial T^2$  – об'ємна питома теплоємність недеформованого кристала (тензор нульового рангу).

Після перетворень тензор п'єзодеформацій

$$e_{nj}^{x,T} = e_{nj}^{E,T} = e_{nj}^T.$$

За умови, що форма й об'єм кристалічного елемента не змінюються ( $x = 0$ , тобто кристал механічно затиснутий), із наведених вище рівнянь для випадку  $E = 0$  маємо

$$dP_n = \gamma_n^x dT, \quad (2.37)$$

де  $\gamma_n^x$  – коефіцієнт первинного піроелектричного ефекту.

Ці рівняння дозволяють також визначити п'єзоелектричний внесок у пірокоефіцієнт, діелектричну проникність та в об'ємну питому теплоємність кристала. Піроелектричні вимірювання зазвичай виконують, якщо  $E = 0$ . Згідно з рівняннями (2.34) і (2.36) одержуємо співвідношення між піроелектричними коефіцієнтами для вільного ( $X = 0$ ) і механічно затиснутого кристала ( $x = 0$ ):

$$\gamma_n^X = \gamma_n^x + e_{mj}^T \alpha_j^E,$$

причому  $\alpha_j^E = \lambda_j^E / c_{ij}^{E,T}$ . Добуток  $e_{mj}^T \alpha_j^E$  описує внесок вторинного ефекту в піроелектричний коефіцієнт.

За постійної температури діелектричні проникності в механічно вільному й затиснутому кристалах зв'язані таким співвідношенням:

$$\varepsilon_{nm}^{X,T} = \varepsilon_{nm}^{X,T} + d_{nj}^T e_{mj}^T, \quad (2.38)$$

де  $d_{nj}^T e_{mj}^T$  – п'єзоелектричний внесок у діелектричну проникність  $\varepsilon_{nm}^{X,T}$ .

Для теплоємності електрично замкнутого піроелектричного кристала ( $E = 0$ ) справедливе співвідношення:

$$C^{E,X} = C^{E,x} + T \alpha_i^E \alpha_j^E c_{ij}^{E,T}.$$

Відзначимо, що розбіжність між  $C^{E,X}$  та  $C^{E,x}$  досить мала, тому в позначенні об'ємної питомої теплоємності далі часто зберігається тільки один верхній індекс ( $C^E$ ).

Із рівняння (2.36) випливає, що під час роботи піроелектричного елемента, якщо немає механічних напружень ( $X = 0$ ) та не включене електричне поле ( $E = 0$ ), то нагромадження електричної енергії в елементі  $dW_e$ , яке відповідає потенціалові  $G$ , можна записати так:

$$\begin{aligned} dW_e &= D_n dE_n = (dP_c)^2 / (\varepsilon_0 \varepsilon_{nm}^{X,T}) = \\ &= (\gamma_n^{X,E})^2 (dT)^2 / (\varepsilon_0 \varepsilon_{nm}^{X,T}), \end{aligned} \quad (2.39)$$

де  $dP_c = dD_n$ .

Теплова енергія  $dW_t$ , витрачувана на нагромадження енергії в кристалі, за визначенням становить  $dSdT$ , що за заданих граничних умов відповідає рівнянню

$$dSdT = (\alpha_j^{X,E} dX_j + \gamma_n^{X,E} dE_n + C^{X,E} \cdot dT/T) dT,$$

де природи  $dX_j$  та  $dE_n$  відповідно відображають появу спонтанного напруження та коерцитивного електричного поля у вільному кристалі. Оцінка величини суми

$$\alpha_j^{X,E} dX_j + \gamma_n^{X,E} dE_n$$

для різних піроелектричних кристалів показує, що вона не перевищує декількох часток відсотка від величини ( $C^{X,E} dT/T$ ), тому

$$dW_m = C^{X,E} (dT)^2 / T_p, \quad (2.40)$$

де  $T_p = T$  – робоча температура елемента.

Отже, якщо кристалічний елемент вільний ( $X = 0$ ), рівняння (2.33) після підстановки в нього рівнянь (2.39) та (2.40) набуде вигляду:

$$k_{\text{ет}}^2 = [(\gamma_n^{X,E})^2 (dT)^2 / (\epsilon_0 \epsilon_{nm}^{X,T})] / [C^{X,E} (dT)^2 / T_p] =$$

$$= (\gamma_n^{X,E})^2 T_p / (\epsilon_0 \epsilon_{nm}^{X,T} C^{X,E}).$$

Аналогічно визначають коефіцієнт електротеплового перетворення для затиснутого кристалічного елемента:

$$k_{\text{ет}}^2 = [(\gamma_n^{x,E})^2 (dT)^2 / (\epsilon_0 \epsilon_{nm}^{x,T})] / [C^{x,E} (dT)^2 / T_p] =$$

$$= (\gamma_n^{x,E})^2 T_p / (\epsilon_0 \epsilon_{nm}^{x,T} C^{x,E}). \quad (2.42)$$

Порівняння основних параметрів теплоелектричного перетворення піроелектриків наведено в табл. 2.1.

Таблиця 2.1.

**Пірокоефіцієнт  $\gamma_n$ , питома теплоємність  $C$ , діелектрична проникність  $\epsilon$  та ККД ( $K_{\text{ет}}^2$ ) основних піроелектричних матеріалів**

Піроелектрик	$\gamma_n^{X,E}, 10^{-4}$ Кл/(м <sup>2</sup> К)	$C^{X,E},$ $10^6$ Дж/(м <sup>3</sup> К)	$\epsilon_{nm}^{X,T}$	$K_{\text{ет}}^2, \%$
<i>Кристали:</i> ТГС	3,5	2,5	40	4
LiTaO <sub>3</sub>	2,0	3,2	43	1
LiNbO <sub>3</sub>	0,4	3,2	30	0,1
SBN	5,5	2,08	400	1,23
<i>Кераміка:</i> BaTiO <sub>3</sub>	4,0	3,0	1000	0,2
ЦТС	4,2	2,7	1500	0,14
ПКД	2,0	2,7	290	0,17
PVDF	0,4	2,3	12	0,2

Обернений піроелектричному ефектові – це електрокалоричний ефект. Він впливає на величину діелектричної проникності полярного кристала. Якщо термічна рівновага встигає встановлюватися на частоті прикладеного електричного поля, то кристал цілком поглинає (віддає) підведену електричну енергію, перетворену ним у теплову. Для еквівалентного електричного ланцюга цей процес зводиться до підвищення електричної ємності елемента, тобто він зу-

мовлює підвищення діелектричної проникності  $\epsilon_{nm}^T$  (ізотермічної проникності). У разі підвищених частот електричного поля обмін енергії відбувається адіабатично (теплова рівновага не встигає встановлюватися). Це виглядає як зменшення електричної ємності піроелемента, тому за на підвищеної частоти можна визначити вже адіабатичну діелектричну проникність  $\epsilon_{nm}$  піроелектрика. Їх розбіжність (електрокалоричний внесок у проникність  $\epsilon_{ек}$ ) залежить від величини пірокоефіцієнта і теплоємності кристала:

$$\epsilon_{ек} = \gamma_n^2 T^2 / (\epsilon_0 C^{\alpha,E}).$$

Порівняно низька ефективність теплоелектричного перетворення обумовлена фізичною природою цього явища в діелектричних кристалах, «електрично жорстких» стосовно зовнішніх впливів. У зв'язку з цим зазначимо, що ККД перетворення енергії набагато вищий у разі п'єзоелектричного ефекту. Відповідний коефіцієнт електромеханічного зв'язку  $k_{ем}$  набагато більший за піроелектричний  $K_{ет}$  (значення  $K_{ем}^2$  іноді досягає близько 0,6), причому в області п'єзоелектричного резонансу в кристалах з високою електромеханічною добротністю коефіцієнт  $K_{ем}$  підвищується майже до одиниці.

Піроелектричний ефект можна використовувати передусім для виявлення й вимірювання теплових потоків, а за дотримання певних умов – для прямого перетворення теплової енергії в електричну.

Електрокалоричний ефект можна застосовувати для електрично керованого зниження температури (наприклад, для досягнення більш глибокого охолодження в кріогенній техніці).

Отже, твердотільний піроелектрик перетворює теплову енергію в електричну і навпаки. Електрокалоричний ефект, за якого електрична енергія за *лінійним законом* перетворюється в теплову, дозволяє *охолоджувати* кристал прикладанням до нього електричного поля певної полярності.

Пряме перетворення теплоти в електрику використовують у теплобаченні й у високочутливих сенсорах температури. Обернене перетворення як охолодження перспективне для одержання нового типу холодильників як без шкідливого для навколишнього середовища газу фреону, так і без електродвигунів (машинного устаткування).

### 2.4.3. Особливості сегнетоелектриків

У зв'язку з аналізом п'єзоелектрики не можна уникнути основних властивостей не тільки піроелектриків, але й сегнетоелектриків. Річ у тім, що у своїй переважній кількості застосовувані на практиці п'єзоелектрики та піроелектрики є сегнетоелектриками. Кожний сегнетоелектрик є одночасно піроелектриком та сегнетоелектриком (але не навпаки).

Розглянута вище піроелектрика – лише один з можливих проявів спонтанної поляризації  $P_c$  полярних кристалів. Пірофект зумовлений *температурною зміною*  $P_c(T)$  – через температурне розупорядкування спонтанно поляризованого кристала або через його термічне розширення. Але прикладене ззовні електричне поле *не може змінити напрям спонтанної поляризації піроелектрика*.

Навпаки, прикладання ззовні *електричного поля* змінює напрям спонтанної поляризації у сегнетоелектриків:  $P_c(E)$ . Таким чином, сегнетоелектрики – це такі піроелектрики, у яких  $P_c$  може змінювати свій напрям під впливом електричного поля. Крім того, з підвищенням температури спонтанна поляризація сегнетоелектриків знижується здебільшого до повного зникнення – задовго до плавлення кристала. В піроелектрика спонтанна поляризації остається аж до температури плавлення.

Отже, сегнетоелектрики являють собою підклас піроелектриків, у якому спонтанно поляризований стан недостатньо стійкий і тому дуже лабільний (податливий). Цей стан може бути змінено зовнішніми впливами: електричним полем, зміною температури, механічним тиском і т. ін. (рис. 2.16).

Найбільш важлива особливість сегнетоелектриків, що дозволяє вважати їх «електричним аналогом феромагнетиків», це спонтанний поділ сегнетоелектрика на безліч доменів. Піроелектрики, як і п'єзоелектрики на домени не розділяються.

Усередині кожного домену спонтанна поляризація спрямована однаково, але в різних доменах напрями  $P_c$  розрізняються. Утворення полідоменної структури в сегнетоелектриках вигідне енергетично, оскільки монодомений кристал створює в навколишньому просторі зовнішнє електричне поле (будучи електретом).

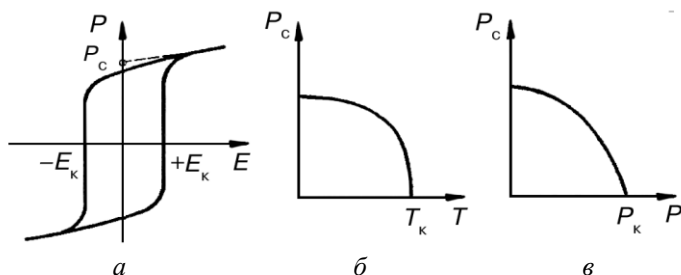


Рис. 2.16. Залежність поляризованості  $P$  сегнетоелектриків від напруженості електричного поля  $E$  (а), та залежність спонтанної поляризації  $P_c$  від температури  $T$  (б) і всесічного тиску  $p$  (в)

Очевидно, що енергія цього зовнішнього поля знижується зі зменшенням розмірів доменів. Однак у процесі поділу на домени зростає енергія доменних меж – стінок, що розділяють ділянки з різними напрямками спонтанної поляризації. Залежно від температури, властивостей навколишнього середовища і структурних дефектів кристала утворюється відносно стійка полідоменна структура: рівноважні розміри сегнетоелектричних доменів зазвичай становлять від сотих часток міліметра до декількох міліметрів. Іноді сегнетоелектрик визначають як «піроелектрик, що поділяється на домени». Такий полідоменний сегнетоелектрик не має ні піроелектричних, ні п'єзоелектричних властивостей.

Зовнішнє електричне поле  $E$ , рис. 2.16, а, змушує сегнетоелектричні домени, орієнтовані хаотично, набувати однакової орієнтації; за цих умов із зростанням величини  $E$  поляризація досягає насичення. Стан з орієнтованими доменами зберігається і в разі зниження поля надалі до нуля. Як видно з рис. 2.16, а, поляризація без прикладання зовнішнього поля (якщо  $E = 0$ ) прагне зберігати свій сталий напрям. Такий **поляризований сегнетоелектрик** вже є як п'єзоелектриком, так і піроелектриком.

Якщо ж змінити полярність прикладеного ззовні поля  $E$  і збільшувати його в напрямі, протилежному до  $P_c$ , то воно, не змінюючи абсолютної величини спонтанної поляризації, стрибком змінить її напрям. Для такої «примусової» зміни напрямку  $P_c$ , тобто для **неполяризації сегнетоелектрика**, до нього треба прикласти електричне поле певної величини, що називається коерцитивним полем  $E_k$  (рис. 2.16, а).

Іноді величина коерцитивного поля досягає дуже великого значення, і тоді сегнетоелектрик стає подібним до піроелектрика. Проте під час нагрівання такого «жорсткого» сегнетоелектрика, у міру наближення його температури до точки Кюрі  $T_k$ , його критичне поле  $E_k$  швидко знижується, і тому поблизу точки Кюрі завжди можна спостерігати діелектричний гістерезис ( $E_k$ , як і  $P_c$ , перетворюється в нуль, якщо  $T = T_k$ ). У піроелектрику, навпаки, точки Кюрі немає, а коерцитивне поле набагато перевищує поле електричного пробою, тобто такий кристал швидше зруйнується, ніж змінить напрям своєї внутрішньої поляризації.

Тому й вважається, що наявність діелектричного гістерезису – потрібна і достатня властивість сегнетоелектричного стану. Якщо температура перевищує критичну  $T_k$ , то зникає як петля гістерезису, так і сегнетоелектричний стан (якщо  $T > T_k$ ,  $P_c = 0$ , рис. 2.16, б).

Так само, як і зростання температури, на  $P_c$  впливає і підвищення гідростатичного (всебічного) тиску  $p$  (рис. 2.16, в). Високий тиск призводить до зникнення спонтанної поляризації сегнетоелектрика; навпаки, піроелектрик і під дією тиску зберігає  $P_c$  аж до руйнування кристала.

Підводячи підсумок, можна зробити висновок, що сегнетоелектрики – це особливі, **нелінійні піроелектрики**. Вони істотно відрізняються від лінійних піроелектриків типу турмаліну або сульфату літію. По перше, ніякі електричні поля, прикладені до лінійних піроелектриків, не можуть змінити в них напрям спонтанної поляризації аж до електричного пробою. По-друге, значення  $P_c$  лінійних піроелектриків, хоча і зменшується з підвищенням температури, однак не перетворюється в нуль аж до плавлення кристалів. Навпаки, спонтанна поляризація  $P_c$  нелінійних піроелектриків – сегнетоелектриків – стає нульовою задовго до плавлення кристала через структурну перебудову полярного кристала під час фазового переходу (ФП), що відбувається в ньому.

Говорячи про *активні діелектрики*, мають на увазі насамперед сегнетоелектрики або близькі до них діелектрики. Справді, всі «перетворювальні» характеристики саме у сегнетоелектриках виражені найсильніше. Наприклад, рекордно високі значення п'єзоелектричних модулів спостерігаються в кристалах сегнетової солі, в сегнетоелектрику сульфоїодиду сурми ( $SbSI$ ) та в кристалах з



розмитим сегнетоелектричним переходом PMN–PZT. Тому у п'єзоелектричній техніці найбільш широке застосування знаходять різні сегнетоелектрики, зокрема сегнетоелектрична кераміка типу ЦТС = PZT = Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub>. Найвищі значення піроелектричних коефіцієнтів також мають саме сегнетоелектричні кристали (тригліцинсульфат).

#### 2.4.4. Фізична природа сегнетоелектрики

Далі розглядаються основні фізичних причинах виникнення сегнетоелектричних властивостей у певних іонних кристалах. Виявляється, насамперед, що для сегнетоелектриків велике значення має **ангармонізм**, що проявляється у коливаннях іонної кристалічної ґратки. Саме ангармонізм у русі іонів і є причиною нелінійності «квазіпружного» зв'язку між взаємним зсувом іонів кристала.

Для якісного аналізу впливу ангармонізму можна використати найпростішу модель: одновимірний ланцюжок іонів (як на рис. 1.27). Розкладання енергії  $U$  лінійного ланцюжка іонів у ряд за величиною пружних зміщень  $x$  дає:

$$U(x) = 1/2cx^2 + 1/4bx^4 + \dots$$

Для розгляду поляризації звичайних («лінійних») діелектриків досить було обмежитися першим членом цього розкладання:  $U(x) = 1/2cx^2$  (розділ 1.2). Для виявлення ролі ангармонізму можна обмежитися наведеним вище (також простим) наближенням, що враховує, крім квадратичного члена розкладання енергії з коефіцієнтом пружності  $c$ , перший **ангармонічний** член з коефіцієнтом ангармонізму  $b > 0$ . Для спрощення передбачається, що сегнетоелектрики вище від точки Кюрі ( $T_k$ ), тобто у неполярній (параелектричній) фазі центросиметричні, в той час, як полярні сегнетоелектричні кристали нецентросиметричні.

У разі переходу в спонтанно поляризований стан (нижче  $T_k$ ) до розкладання в ряд функції  $U(x)$  додається лінійний за величиною спонтанного зміщення  $x$  член:

$$U(x) = 1/2cx^2 + 1/4bx^4 - Fx, \quad (2.43)$$

де  $F$  – напруженість внутрішнього (спонтанного) електричного поля.

Графіки функції  $U(x)$  для випадків  $c > 0$  і  $c < 0$  зображено на рис. 2.17. Видно, що нижче від точки Кюрі виникає постійне зміщення  $x_c$ , тобто спонтанна деформація, за якої енергія  $U(x)$  мінімальна. Оскільки спонтанно поляризований стан з умови  $x = x_c$  рівноважний, то сумарна сила, що діє на систему зарядів у цьому стані, дорівнює нулю:

$$\partial U(x)/\partial x = 0, \text{ якщо } x = x_c, \text{ тобто } cx_c + bx_c^3 - F = 0. \quad (2.44)$$

Зі спонтанною поляризацією пов'язане електричне поле, назване коерцитивним полем:  $F_c = \beta P_c$ , де  $\beta$  – коефіцієнт Лоренца. Для одно вимірної моделі сегнетоелектрика, поданого простим лінійним ланцюжком іонів,  $P_c = np_c = nqx_c$ , де  $n$  – концентрація;  $q$  – заряд іонів. Підставляючи отримане співвідношення в рівняння (2.44), одержуємо кубічне рівняння

$$cx_c + bx_c^3 - nq^2\beta x_c = 0, \quad (2.45)$$

де параметр  $c$  характеризує «пружність», а  $b$  – параметр ангармонізму. Це рівняння має такі три корені:

$$x_1 = 0; \quad x_{2,3} = \sqrt{(nq^2\beta - c)} / b. \quad (2.46)$$

Оскільки розглядається спонтанно поляризована фаза зі спонтанною деформацією  $x_c \neq 0$ , то перший розв'язок ( $x_1 = 0$ ) є побічним і нижче від точки Кюрі не реалізується.

Аналіз двох інших отриманих розв'язків дозволяє зробити такі висновки. По-перше, знаки « $\pm$ » означають два рівноцінні можливі напрями спонтанної поляризації, що відповідають двом однаковим за абсолютною величиною, але різним за напрямом зміщення іонів:  $\pm x_c$ . Це відповідає двом значенням  $\pm P_c$ . Зазвичай спонтанна поляризованість сегнетоелектриків в одних частинах кристала спрямована в один бік, а в інших – у другий. Області з однакою спрямованою  $P_c$  називають *доменами*.

По-друге, у кристалах зі слабко вираженим ангармонізмом, коли  $b \cong 0$ , спонтанні зміщення іонів узагалі неможливі. Отже, *ангармонізм* – одна з визначальних властивостей сегнетоелектричних кристалів.

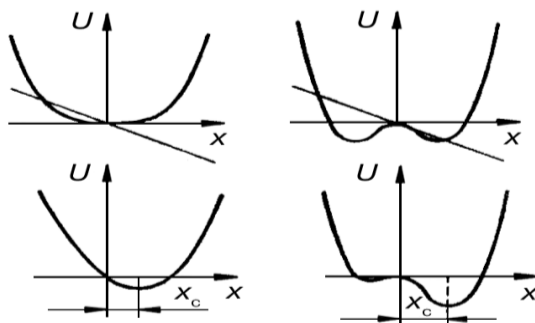


Рис. 2.17. Ангармонізм і сегнетоелектрика: залежність енергії «сегнетоактивного» іона  $U$  від його локалізації  $x$  у кристалічних ґратках з урахуванням лінійного за деформацією внеску  $Fx$ , що зумовлює спонтанну деформацію  $x_c$

По-третє, рівняння (2.45) має дійсні корені  $x_{2,3}$  тільки за умови  $nq^2\beta > c$  (тому що  $b > 0$ ). Щоб з'ясувати фізичний зміст цієї важливої нерівності – умови появи спонтанної поляризації – варто помножити ліву і праву частини виразу  $nq^2\beta > c$  на деформацію  $x$ :

$$nq^2\beta x > cx. \quad (2.47)$$

Права частина нерівності (2.47) відповідає пружній силі, що протидіє сегнетоелектричному спонтанному зсуву. Вона за своєю природою відповідає відштовхуванню електронних оболонок іонів і є такою взаємодією, що повертає неполярний стан. Отже, і в лівій частині нерівності (2.47) вираз  $nq^2\beta x$  має розмірність і зміст сили, що називають *ведучою* взаємодією (що призводить до сегнетоелектрики). Спонтанна поляризація виникає в тих кристалах, у яких **ведуча взаємодія перевищує протидіючу взаємодію**.

Аналізуючи вираз (2.47), можна дійти висновку, що появі сегнетоелектричного стану в іонних кристалах сприяють: висока щільність кристала (для цієї простої моделі це параметр  $n$ ), великий електричний заряд  $q$  зміщуваних іонів (у формулі (2.47) це  $q^2$ ), а також підвищений фактор Лоренца  $\beta$ . Порівнюючи цей якісний результат з експериментальними даними, можна переконатися в його справедливості. Дійсно, серед великої кількості добре вивчених лужне галоїдних кристалів типу NaCl сегнетоелектрики невідомі: іони

в цих кристалах однозарядні:  $\text{Na}^{+1}$  і  $\text{Cl}^{-1}$ , а фактор Лоренца малий:  $1/3\epsilon_0$  ( $\epsilon_0$  – діелектрична проникність вакууму).

Проте в одному з найвідоміших сегнетоелектриків – титанаті барію  $\text{BaTiO}_3$ , – іон титану  $\text{Ti}^{+4}$  має валентність 4 (тобто  $q^2$  у 16 разів більший, ніж у лужне галоїдних кристалах). Фактор Лоренца  $\beta$  у титанаті барію в п'ять разів перевищує звичайне для простих кубічних кристалів значення  $1/3\epsilon_0$ , що зумовлено особливою кристалічною структурою титанату барію (типу перовскиту – мінералу  $\text{CaTiO}_3$ ). У перовскитах, що мають загальну формулу  $\text{ABO}_3$ , малий за величиною іон В оточений кисневим октаедром (рис. 2.18). Саме зміщення цього «сегнетоактивного» іона і робить найбільший внесок у дипольний момент елементарної комірки, що створює спонтанну поляризацію. Велике зміщення малого за розміром чотиривалентного катіона  $\text{B}^{+4}$  у кисневому октаедрі зумовлено тим, що навколишні його великі аніони  $\text{O}^{-2}$ , відштовхуючи один одного, залишають усередині октаедра значний простір для зрушення малого іона  $\text{B}^{+4}$ . Це сприяє появі спонтанної поляризації в перовскитах.

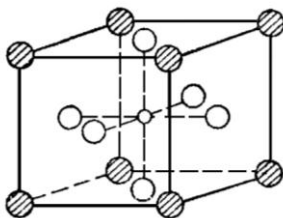


Рис. 2.18. Кристалічна структура перовскиту  $\text{ABO}_3$ :  
«сегнетоактивні» іони  $\text{B}^{+4}$  оточені кисневими октаедрами,  
іони  $\text{A}^{+2}$  розмежені між октаедрами

Титанат барію – один із багатьох сегнетоелектриків зі структурою перовскиту (основні експериментальні характеристики цього кристала показано на рис. 2.18). Основні експериментальні дані для декількох інших кристалів цього типу наведено у табл. 2.2. Крім температури фазового переходу  $T_k$ , у цій таблиці подано параметри закону Кюрі-Вейсса, що описують температурну залежність діелектричної проникності вище від точки Кюрі,  $\epsilon \cong C/(T - \theta)$ , а також ширину забороненої зони для електронів провідності  $W_g$  і темпера-

турний коефіцієнт сегнетоелектричної «м'якої моди» у неполярній (параелектричній) фазі:  $\omega_{\text{ТО}} = A\sqrt{(T - \theta)}$ .

Наявність такого особливого поперечного оптичного коливання – відмітна ознака перовскитових сегнетоелектриків, що за природою ФП належать до *сегнетоелектриків типу зміщення*. (Динамічні властивості цих кристалів описано в шостому розділі).

Параметри декількох сегнетоелектриків іншого класу із ФП типу *порядок – безпорядок* (табл. 2.1) вирізняються передусім на два порядки меншими значеннями постійної Кюрі – Вейса  $C$  і наближенням температури ФП  $T_k$  до температури Кюрі – Вейса  $\theta$  (сегнетоелектричний перехід у цих кристалах добре описується моделлю ФП1).

Таблиця 2.2.

### Основні класи сегнетоелектричних кристалів і їх властивості

Речовина	$P_c$ , мкКл·см <sup>-2</sup>	$T_k$ , К	$\theta$ , К	$3 \cdot 10^{-4}$ , К	$W_g$ , еВ	$A/2\pi$ , ГГц·К <sup>-1/2</sup>
Складні оксиди типу перовскиту: CaTiO <sub>3</sub>	–	–	–90	4,5	3,2	170
SrTiO <sub>3</sub>	–	–	35	8,4	3,2	180
BaTiO <sub>3</sub>	30	400	388	12	3,3	75
PbTiO <sub>3</sub>	80	780	730	15	3,1	90
KNbO <sub>3</sub>	30	685	625	18	3,4	95
LiNbO <sub>3</sub>	70	1500	–	–	3,6	–
Кристали з водородними зв'язками: Сегнетова сіль	0,25 –	297 255	291 257	0,17 0,14	– –	– –
Дейтована сегнетова сіль	– 0,35	308 251	300 253	– –	– –	– –
ТГС	2,8	322,7	322	0,28	–	8,1
ДТГС	3,2	327,5	327	0,27	–	10
КДР	4,7	123	118	0,28	–	180
ДКДР	4,8	216	208	0,31	–	37
Халькогеніди: SbSI	50	295	285	23	1,9	–
SbSBr	10	95	82	12	2,2	–
PbTe	–	–	–	14	0,2	–

Примітка. Титанат кальцію CaTiO<sub>3</sub> (перовскіт) – споріднений з сегнетоелектриками параелектрик. Титанат стронцію SrTiO<sub>3</sub> також параелектрик, але зовнішні впливи та домішки індують у ньому сегнетоелектричний стан

Останніми роками виявлено і досліджено сегнетоелектричні кристали, що не містять кисню. Це здебільшого *халькогеніди* (табл. 2.2). Цих сегнетоелектриків вирізняє низька ширина забороненої зони електронного спектра, тобто такі кристали належать до сегнетоелектриків-напівпровідників.

На властивості сегнетоелектриків істотно впливає їх доменна структура. Утворення полідоменної структури сегнетоелектричних кристалів нижче за температуру фазового переходу енергетично вигідно. Монодомений кристал (рис. 2.20, *а*) створює електричне поле в навколишньому просторі (як електрет), на що затрачається деяка енергія  $W_1$ . Видно, що енергія зовнішнього поля вже дво-доменого кристала буде меншою (рис. 2.20, *б*), ніж монодоменого. Отже, з утворенням полідоменної структури загальна енергія кристала має знижуватися. Це зниження енергії обмежується ростом енергії  $W_2$ , затрачуваної на утворення тонких доменних стінок, що розділяють ділянки з різним напрямом  $P_c$  (рис. 2.20, *в*).

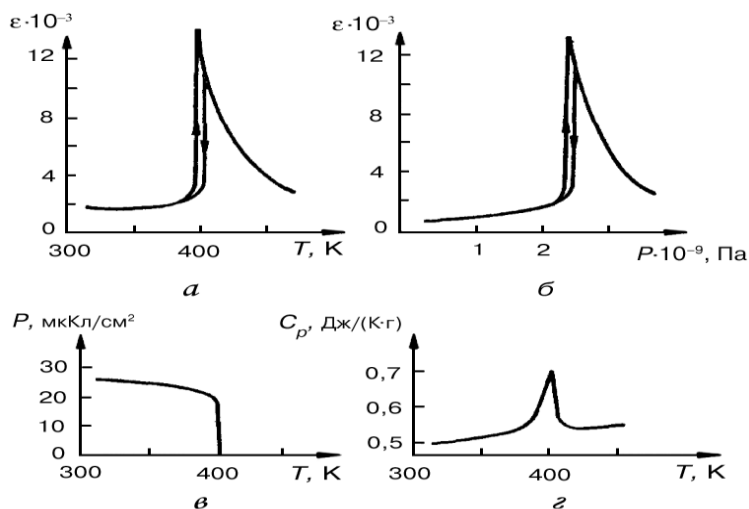


Рис. 2.19. Основні характеристики титанату барію – сегнетоелектрика з ФП: *а* – залежність діелектричної проникності  $\epsilon$  від температури; *б* – залежність  $\epsilon$  від тиску; *в* – температурна залежність спонтанної поляризації; *г* – температурна залежність теплоємності

Залежно від температури, електропровідних властивостей навколишнього середовища і структурних дефектів стійким стає такий середній розмір доменів, за якого сума  $W_1 + W_2$  буде мінімальною. Зазвичай рівноважні розміри доменів сегнетоелектричних кристалів складають від сотих часток міліметра до декількох міліметрів.

Лінійні піроелектрики, що характеризуються «жорсткою» орієнтацією спонтанної поляризованості, на домени не розбиваються. Проте в навколишньому просторі вони електричного поля зазвичай не створюють, оскільки в них спонтанна поляризація екранується електричним зарядом, що рухається до поверхні (рис. 2.20, *а*). Зі змінюванням температури навколишнього середовища поляризованість, що змінюється з підвищенням температури, не встигає компенсуватися і виявляється як піроелектричний ефект. Лише «свіжі відколи» піроелектричного кристала тимчасово утворюють електрет (доки в ньому знову не настане електрична компенсація  $P_c$ ).

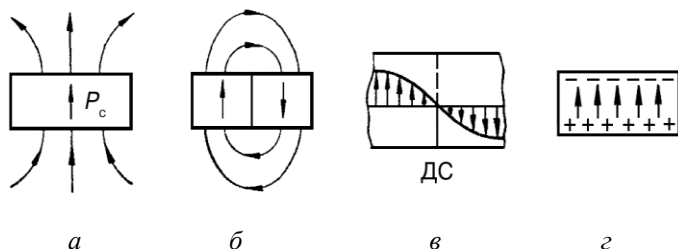


Рис. 2.20. Доменна структура сегнетоелектриків:

*а* – монодомений кристал, що створює в навколишньому просторі деполяризувальне електричне поле; *б* – дводомений кристал, деполяризувальне поле якого зменшилося; *в* – структура доменної стінки (ДС), в околі  $P_c$  поступово змінює свій напрям на протилежне; *г* – порівняння з піроелектриком, у якому деполяризувальне поле екрановане зарядами на поверхні кристала

Можливість спонтанного дроблення на домени пояснюється лабільністю сегнетоелектричного стану порівняно з типово піроелектричним станом. У зв'язку з цим сегнетоелектрики іноді визначають як *піроелектрики, що розбиваються на домени*.

Проте для технічного застосування інколи потрібні якраз монодоменні сегнетоелектричні кристали. Їх використовують у піроелектричних датчиках температури, зокрема в теплових телевізійних трубках (відиконах), що перетворюють невидиме ІЧ зображення предметів у видиме на телевізійному екрані зображення. Монодоменну структуру в сегнетоелектриках створюють різними методами: зовнішньою електричною поляризацією, радіоактивним опроміненням кристалів (до яких прикладено електричне поле) або введенням спеціальних домішок, що утруднюють утворення і переміщення доменних стінок.

Використовуючи *сегнетоелектричну кераміку в п'єзотехніці*, треба також створювати монодоменомізовані структури (інакше в макроскопічному зразку, що складається з багатьох кристалітів і доменів, орієнтованих у різних напрямках, п'єзоэффекту не виникає). П'єзокераміку найчастіше поляризують так само, як і термоелектрети – нагріванням і наступним охолодженням у сильному постійному електричному полі. Необхідно використовувати температурну залежність коерцитивного поля, що істотно зменшується зі зниженням температури (у точці Кюрі  $E_k = 0$ ). У нагрітій кераміці домени орієнтуються полем і майже всі залишаються в цьому стані протягом зниження температури до робочого діапазону.

Таким чином, *п'єзокераміка* являє собою *текстуру орієнтованих сегнетоелектричних доменів*. Перегрівання п'єзокераміки призводить до її деполяризації (як і в разі перегрівання звичайних термоелектретів) і втрати нею п'єзоелектричних властивостей, оскільки упорядкування доменів за високої температури порушується.

Рух доменних стінок під дією електричного поля зумовлює нелінійні й частотні властивості сегнетоелектриків. Петля діелектричного гістерезису (рис 2.16, а) спричиняється змушеною орієнтацією всіх доменів спочатку в одному, а потім у протилежному напрямі відповідно до напрямку електричного поля. *Переполяризація* сегнетоелектрика в зовнішньому полі визначає доменний внесок у діелектричну проникність:  $\epsilon_{\text{дом}} \sim dP/dE$ . Цей діелектричний внесок дуже залежить від напруженості електричного поля; залежність  $\epsilon(E)$  набуває технічного застосування.



### 2.4.5. Термодинамічний опис сегнетоелектриків

Теорія розглядає, яким чином неполярна (параелектрична) фаза певних кристалів може перетворюватись у полярну (сегнетоелектричну) фазу. Із макроскопічного погляду **фаза** визначається як фізично і хімічно однорідний стан речовини, що має визначену сукупність властивостей. Після переходу в іншу фазу речовина залишається однорідною, але набуває інших властивостей. У хімії найбільш відомі ФП – це агрегатні перетворення газ  $\Leftrightarrow$  рідина  $\Leftrightarrow$  тверде тіло. Ці переходи відносяться до так званих переходів першого роду (ФП1). Сегнетоелектричні переходи відбуваються тільки у межах одного агрегатного стану (зазвичай, кристалічного) і відносяться до переходів другого роду, ФП2.

Поблизу ФП структура речовини виявляється надзвичайно піддатливою до зовнішніх впливів (теплових, електричних, магнітних або механічних), причому навіть за незначних змін  $T$ ,  $E$ ,  $H$  або  $X$  електричні, механічні, електромеханічні та електротеплові властивості кристалів помітно змінюються. Саме незвичайно високу чутливість до слабких зовнішніх впливів поблизу ФП і використовують для багатьох видів приладів і пристроїв електронної техніки та приладобудування.

У разі змінення зовнішніх умов електричні властивості діелектриків (діелектрична проникність, п'єзокоефіцієнти, пірокоефіцієнт і т. ін.) зазвичай змінюються плавно і безперервно. Однак поблизу ФП ці параметри можуть змінюватися різко, стрибком, іноді на кілька порядків. Це свідчить про якісну зміну властивостей діелектрика, тобто про те, що в ньому відбувся ФП.

Для того кола питань, які розглядаються у цьому навчальному посібнику, найбільш значущі ФП **другого роду** (ФП2). В них зміна термодинамічного потенціалу проходить безперервно, але в точці фазового переходу змінюється симетрія. Іноді такі переходи в межах одного, (зазвичай, кристалічного) агрегатного стану можуть мати формальні ознаки переходів першого роду (ФП1), залишаючись у цих умовах близькими за своєю природою до ФП2.

Термодинамічною теорією, що дозволяє кількісно описати зміни властивостей речовини в околі ФП2 (а також в околі ФП1 з малими стрибками енергії, близьких до ФП2), є **теорія Ландау**. Ця

теорія стосується ФП зі зміною симетрії в межах одного, у даному разі – кристалічного стану речовини. Згідно з теорією Ландау залежний від температури *параметр порядку*  $\eta$  визначається від симетрією кристала. В одній з фаз (зазвичай у високотемпературній фазі) система не упорядкована і  $\eta = 0$ . В упорядкованій фазі (звичайно, низькотемпературній)  $\eta \neq 0$ .

Це дає підставу записати вираз для термодинамічного потенціалу у вигляді:

$$\Phi(T, \eta) = \Phi_0(T) + 1/2\alpha\eta^2 + 1/4\beta\eta^4 + 1/6\gamma\eta^6 + \dots, \quad (2.48)$$

де  $\alpha$ ,  $\beta$  і  $\gamma$  – коефіцієнти розкладання термодинамічного потенціалу за степенями параметра порядку  $\Phi(\eta)$ , а коефіцієнти  $1/2$ ,  $1/4$ , ... уведено тільки для спрощення виразів, одержуваних від диференціювання термодинамічного потенціалу. Аналізуючи розкладання (6.3), можна зробити висновок про різку (критичну) *залежність коефіцієнта  $\alpha$  від температури*:

$$\alpha = \alpha_0(T - \theta),$$

де  $\alpha_0$  – не залежний від температури коефіцієнт. Вище за температуру переходу  $\alpha > 0$ , а у впорядкованій фазі  $\alpha < 0$ .

Температурна залежність коефіцієнтів  $\beta$  і  $\gamma$  не є критичною, і тому в деяких випадках нею можна знехтувати.

Згідно з теорією Ландау характер ФП (ознаки ФП2 або ФП1) визначається знаком коефіцієнта біля четвертого степені параметра порядку:  $\eta^4$ .

**Якщо  $\beta > 0$ , маємо ФП2.** За цієї умови враховувати коефіцієнт біля  $\eta^6$  (і за більш вищих степенів параметра порядку) не потрібно, оскільки *сталість системи вже забезпечена* умовою додатної величини параметра  $\beta$ . Таким чином, для термодинамічного опису ФП2 у центросиметричній неупорядкованій фазі розкладання  $\Phi(T, \eta)$  за степенями параметра порядку набуває вигляду скінченного багаточлена:

$$\Phi(T, \eta) = \Phi_0(T) + (\alpha/2)\eta^2 + (\beta/4)\eta^4, \quad (2.49)$$

де  $\alpha = \alpha_0(T - \theta)$  і  $\beta > 0$ .

Якщо  $\beta < 0$ , маємо ФПІ, за цієї умови для сталості системи необхідно враховувати член з  $\eta^6$ , де  $\gamma > 0$ . Розкладання термодинамічного потенціалу в цьому разі має вигляд

$$\Phi(T, \eta) = \Phi_0(T) + (\alpha/2)\eta^2 + (\beta/4)\eta^4 + (\gamma/6)\eta^6,$$

де  $\alpha = \alpha_0(T - \theta)$ ,  $\beta$  може змінюватися, але  $\gamma > 0$ , що забезпечує стабільність фаз.

Конкретний вигляд функції  $\Phi(T, \eta)$  залежить від фізичного змісту параметра порядку. У разі сегнетоелектричного переходу параметром порядку служить спонтанна поляризація:  $\eta = P$

**Сегнетоелектричний фазовий перехід другого роду** може бути описаний вираз (2.48) набуває вигляд:

$$\Phi(T, \eta) = \Phi_0(T) + (\alpha/2)P^2 + (\beta/4)P^4. \quad (2.50)$$

Як впливає з цієї формули, напруженість електричного поля  $E = \partial\Phi/\partial P$ , можна записати так:

$$E = \alpha P + \beta P^3. \quad (2.51)$$

Обернену діелектричну сприйнятливість  $\partial P/\partial E$  можна знайти за виразом

$$\chi^{-1} = \partial E/\partial P = \partial^2\Phi/\partial P^2 = \alpha + 3\beta P^2. \quad (2.52)$$

Вважається, що  $\chi \approx \epsilon$ , оскільки  $\epsilon = 1 + \chi$ , а діелектрична проникність сегнетоелектриків досить велика:  $\epsilon \gg 1$ .

Спочатку зупинимося на розгляді **неполярної фази**, тобто такого температурного інтервалу, за якого перший коефіцієнт у розкладанні Ландау  $\alpha > 0$  і температура вища від критичної:  $T > T_k$  (рис. 2.21). Умови сталості неполярної фази такі:

$$\partial\Phi/\partial P = 0, \quad \partial^2\Phi/\partial P^2 > 0.$$

Перша з них зводиться до кубічного рівняння  $\alpha P + \beta P^3 = 0$ . Це рівняння може мати тільки один дійсний корінь  $P_1 = 0$ , оскільки поляризованість – це параметр порядку, який у неполярній фазі дорівнює нулю. Корені кубічного рівняння  $P_{2,3} = \pm(-\alpha/\beta)^{1/2}$  мають бути уя-

вними (оскільки для ФП2  $\beta > 0$ , а вище від температури  $T_K$  і  $\alpha > 0$ ). Природно, що вище від точки Кюрі спонтанної поляризації немає.

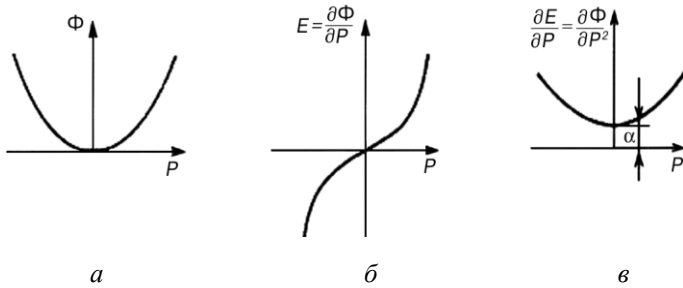


Рис. 2.21. Залежність термодинамічного потенціалу (а) і його похідних (б, в) від параметра порядку для сегнетоелектричного ФП2 вище від  $T_K$

Розглянемо температурну залежність діелектричної проникності вище від точки Кюрі (рис. 2.22, б). Характерний для неполярної фази закон Кюрі-Вейса випливає з наведених формул:

$$\epsilon^{-1} = \alpha_0(T - \theta), \quad \epsilon = C/(T - \theta).$$

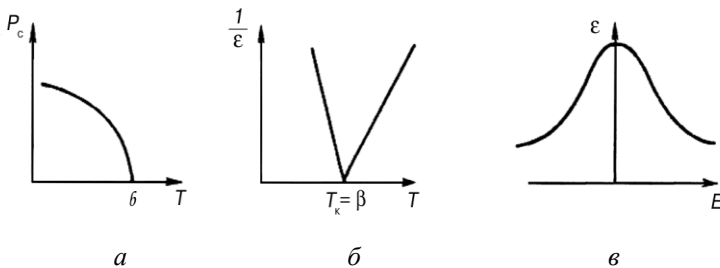


Рис. 2.22. Температурна залежність спонтанної поляризованості (а), оберненої діелектричної проникності (б), а також діелектрична нелінійність у неполярній фазі (в)

У **полярній фазі**, тобто нижче від точки Кюрі, з'являється спонтанна поляризованість, і тому всі корені кубічного рівняння  $\partial\Phi/\partial P = \alpha P + \beta P^3 = 0$  дійсні. Але оскільки у полярній фазі  $\alpha < 0$ , то

корінь  $P_1 = 0$  тепер відповідає максимумові  $\Phi(P)$ . Полярна фаза стійка, тобто значення  $\Phi(P)$  мінімальне, якщо  $P_{2,3} = \pm\sqrt{a/b}$ . Підставляючи в цей вираз у рівняння  $\alpha = \alpha_0(T - \theta)$ , знаходимо температурну залежність спонтанної поляризованості (рис. 2.22, а):

$$P_c^2 = \alpha_0(\theta - T)/\beta.$$

Температурну залежність діелектричної проникності можна визначити підставленням цієї залежності у вираз для  $\epsilon^{-1}$ :

$$1/\epsilon = 2(\theta - T)/C; \epsilon = C/2(\theta - T).$$

Отже, термодинамічна теорія передбачає, що нижче від точки Кюрі за однакового віддалення від  $T_k$  величина  $\epsilon$  у два рази менша, ніж, якби  $T > T_k$  (рис. 2.22, б). Це передбачення теорії також добре підтверджується експериментами.

Зупинимось тепер на нелінійних властивостях сегнетоелектриків у полярній фазі. Відповідні цій фазі характеристики термодинамічного потенціалу і його похідних показано на рис. 2.23.

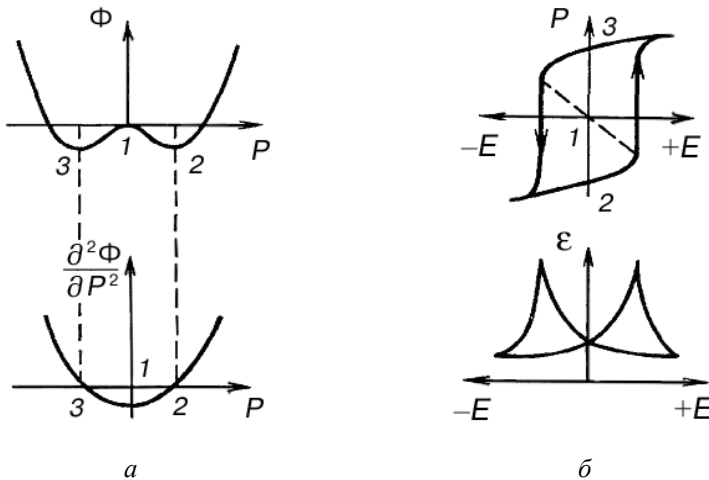


Рис. 2.23. Термодинамічний потенціал (а) і його похідні (б) для сегнетоелектриків із ФП2: точки 1, 2, 3 – корені рівняння

На залежності  $\Phi(P)$  позначено точки екстремумів. У цих точках функція  $E(P)$  перетинає вісь  $P$ . Залежність  $P(E)$  характеризується *нестійкою ділянкою*, межі якої показано штриховими лініями. У цьому інтервалі діелектрична проникність ( $\epsilon \sim \partial P / \partial E$ ) була б негативною, що неможливо. У результаті виникає діелектричний гістерезис. Диференціальна діелектрична проникність, що відповідає миттєвим значенням  $\epsilon$ , у разі зміни напруженості поля проходить через два максимуми.

У разі **сегнетоелектричного фазового переходу першого роду** вихідним є такий вираз для термодинамічного потенціалу:

$$\Phi(P) = \Phi_0 + \frac{\alpha}{2} P^2 + \frac{\beta}{4} P^4 + \frac{\gamma}{6} P^6, \quad (2.53)$$

де

$$\alpha = \alpha_0(T - \theta); \quad \beta < 0 \text{ і } \gamma > 0. \quad (2.54)$$

Для ґрунтового дослідження цієї залежності необхідно знайти особливі точки як для функції  $\Phi(P)$ , так і для її похідних:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial P} = E = \alpha P + \beta P^3 + \gamma P^5; \quad (2.55)$$

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial P^2} = \frac{\partial E}{\partial P} = \frac{1}{\chi} \approx \frac{1}{\epsilon} = \alpha + 3\beta P^2 + 5\gamma P^4; \quad (2.56)$$

$$\frac{\partial^3 \Phi}{\partial P^3} = \frac{\partial^2 E}{\partial P^2} = 6\beta P + 20\gamma P^3; \quad (2.57)$$

$$\frac{\partial^4 \Phi}{\partial P^4} = \frac{\partial^3 E}{\partial P^3} = 6\beta + 60\gamma P^2. \quad (2.58)$$

Перша умова **стабільності** фази ( $\partial \Phi / \partial P = 0$ ) зводиться у випадку ФП1 до рівняння п'ятого ступеня (2.55). Корені цього рівняння такі:

$$P_1 = 0 \quad P_{2,3,4,5} = \pm \left( \frac{-\beta \pm \sqrt{\beta^2 - 4\alpha\gamma}}{2\gamma} \right)^{1/2}. \quad (2.59)$$

Для аналізу другої умови **стійкості** ( $\partial^2\Phi/\partial P = 0$ ) досліджують екстремуми рівняння  $E(P) = 0$ , які знаходять за рівнянням:

$$P_{6,7,8,9} = \pm \left( \frac{-3\beta \pm \sqrt{9\beta^2 - 20\alpha\gamma}}{10\gamma} \right)^{1/2}. \quad (2.60)$$

У свою чергу, екстремуми залежності  $\partial E/\partial P$  є особливими точками виразу (2.57):

$$P_{10} = 0 \quad P_{11,12} = \pm \sqrt{-\frac{3\beta}{10\gamma}}. \quad (2.61)$$

І нарешті, з рівняння (2.58) маємо

$$P_{13,14} = \pm \sqrt{-\frac{3\beta}{10\gamma}}. \quad (2.62)$$

Чотирнадцять особливих точок (екстремумів, перегинів, перетинань з осями) характеризують кілька варіантів змінювання залежності  $\Phi(P)$ , що виникають в околі ФП1 у разі зміни співвідношення між коефіцієнтами  $\alpha$ ,  $\beta$  і  $\gamma$ . Загальні для всіх цих варіантів залежності показано на рис. 2.24.

Справді, усі корені рівняння (2.57) – дійсні (формули 2.60 і 2.61), бо постулюються  $\beta < 0$  і  $\gamma > 0$ . Тому  $P_{13}$  і  $P_{14}$  визначають відповідно мінімум і максимум функції  $\partial^2 E/\partial P^2$ , а  $P_{10}$ ,  $P_{11}$  і  $P_{12}$  – максимум і два мінімуми функції  $\partial E/\partial P$  (рис. 2.24). Подальший аналіз залежить від величини  $\alpha$ , що змінюється з підвищенням температури згідно з рівнянням (2.53).

Розглянемо спочатку властивості сегнетоелектриків з переходом першого роду в полярній фазі за умови достатнього віддалення від критичної точки  $T_k$ , коли  $T < \theta$  і  $\alpha < 0$ . У цьому разі, як випливає з виразу (2.60), рівняння (2.56) має тільки два дійсні корені ( $P_6$  і  $P_7$ ) з чотирьох. В такому разі залежність  $E(P)$  характеризується мінімумом у точці  $P_6$  і максимумом у точці  $P_7$ , а також перетинає вісь  $P$  в трьох точках:

$$P_1 = 0; \quad P_{2,3} = \pm \left( \frac{-\beta + \sqrt{\beta^2 - 4\gamma}}{2\gamma} \right)^{1/2}.$$

Корені  $P_4$  і  $P_5$  у виразі (2.59) уявні, оскільки  $\alpha < 0$ .

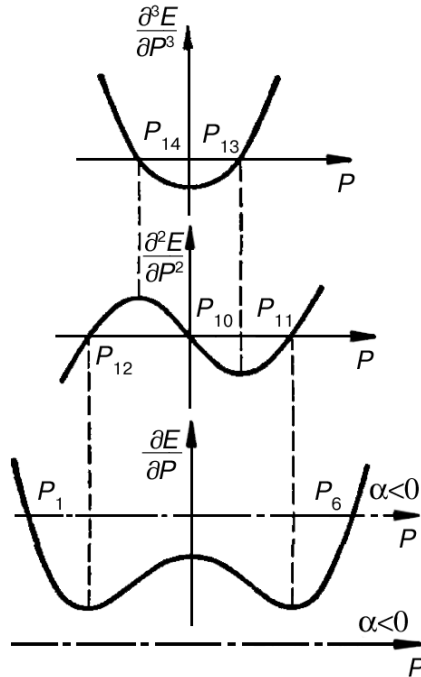


Рис. 2.24. Похідні термодинамічного потенціалу, характерні для ФПІ

Характеристики  $\partial E/\partial P$  й  $E(P)$  зображено на рис. 2.24. Подавши функціональну залежність  $E(P)$  як  $P(E)$ , одержимо ситуацію, аналогічну показаній на рис. 2.25 (з областю нестійкості і петлею діелектричного гістерезису). Відповідно змінюється і діелектрична проникність залежно від напруженості поля. Основні характеристики сегнетоелектриків у полярній фазі – *петля гістерезису і нелінійність*  $\epsilon(E)$  – не залежать від того, якого роду перехід випробовує кристал у точці Кюрі.



Далі розглядається температурна залежність *спонтанної поляризованості* у випадку ФПІ (рис. 2.25). У точці переходу термодинамічні потенціали неполярної фази  $\Phi(P) = \Phi_0$  ( $P = 0$ ) і полярної фази мають бути однакові. Звідси:

$$\alpha + \frac{\beta}{2} P^2 + \frac{\gamma}{3} P^4 = 0.$$

Підставивши в цей вираз величину  $P_c$ , визначену за рівнянням (2.59) (корені  $P_{2-5}$ , тому що корінь  $P_1$  для полярної фази є побічним розв'язком), одержимо рівняння, що зв'яже всі три параметри:  $\alpha$ ,  $\beta$  і  $\gamma$ . Розв'язком цього рівняння (рекомендується виконати самостійно) буде таке значення величини, яке змінюється з підвищенням температури, за якого відбувається ФПІ:

$$\alpha_k = \frac{3}{16} \frac{\beta^2}{\gamma}. \quad (2.63)$$

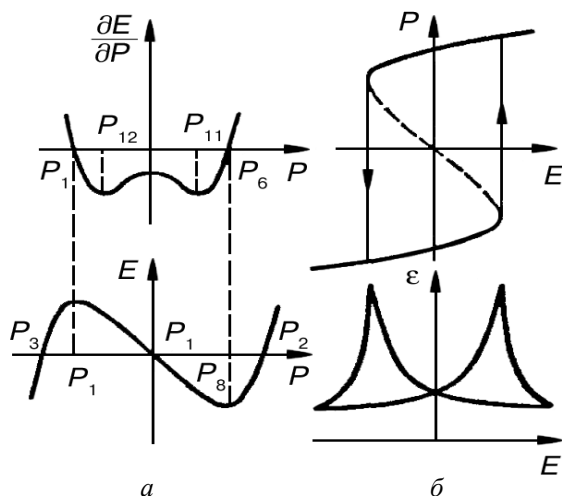


Рис. 2.25. Похідні термодинамічного потенціалу, петля діелектричного гістерезису і діелектрична нелінійність сегнетоелектриків із ФПІ у полярній фазі

Таким чином, ФП1 відбувається не за температури  $T = \theta$  і  $\alpha = 0$ , а за додатної величини параметра  $\alpha$ , формула (2.4.31), де  $\gamma > 0$ ). Отже, критична температура  $T_k$  у випадку ФП1 більша від  $\theta$ , на відміну від розглянутого вище ФП2, де  $T_k = \theta$ . Спонтанна поляризованість, якщо  $T = T_k$ , виникає стрибком (на відміну від ФП2). Величину цього стрибка можна знайти, підставивши  $\alpha_k$  з виразу (2.4.5.16) у рівняння (2.59):

$$\Delta P_c^2 = \frac{3\beta}{4\gamma}.$$

Стрибком у точці переходу першого роду змінюється і величина  $\epsilon$ . Справді, вище температури  $T_k$  з рівняння (2.55) з урахуванням  $P = 0$  маємо  $\epsilon = C(T - \theta)^{-1}$ , тому що  $\alpha = \alpha_0(T - \theta)$ . Оскільки перехід виникає за вищої температури, ніж температура Кюрі – Вейса, то й максимальна величина  $\epsilon$  у точці ФП1 має цілком визначене (не

нескінченне, як у разі ФП2) значення. Величину  $\epsilon_{\max} = \frac{16\gamma}{3\beta^2}$  знаходять за рівнянням (2.63), тому що  $\epsilon = 1/\alpha$ . Стрибок діелектричної проникності в разі переходу в полярну фазу також можна знайти за наведеними виразами:  $\Delta\epsilon = \frac{4\gamma}{3\beta^2}$ . Нижче від точки Кюрі  $\epsilon$  зміню-

ється з підвищенням температури в чотири рази інтенсивніше, ніж у неполярній фазі (рис. 2.26). Дійсно, після підстановки рівняння (2.59) у вираз (2.56) і перетворень одержимо  $1/\epsilon = -4\alpha$ , звідки

$$\epsilon = \frac{C}{4(T - \theta)}$$

Відзначимо, що для сегнетоелектриків з переходом першого роду зниження  $\epsilon(T)$  у разі віддалення від  $T_k$  у полярній фазі має відбуватися удвічі швидше, ніж у розглянутому раніше випадку ФП2.

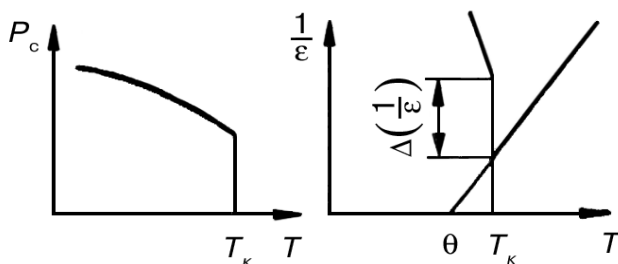


Рис. 2.26. Температурні залежності спонтанної поляризованості й оберненої діелектричної проникності в сегнетоелектриках із ФПІ

Дослідити *неполярну фазу* поблизу переходу першого роду можна аналогічно. Слід зазначити, що титанат барію цікавий ще й тим, що в ньому, крім основного ФП, за температури  $T_K = 400$  К з неполярної в полярну фазу відбуваються ще *два переходи між різними полярними фазами*. Ці ФП відбуваються за температур близько 300 і 200 К. У послідовності ФП у  $\text{BaTiO}_3$  симетрія змінюється від кубічної (за температури понад 400 К) до ромбоєдричної (за температури нижчої від 200 К), проходячи тетрагональну і ромбічну фази. Під час цих переходів абсолютна величина  $P_s$  змінюється мало, але спонтанна поляризованість змінює свій напрям. У тетрагональній фазі  $P_s$  спрямована по ребру колишнього куба, тобто вздовж  $[100]$ , у ромбічній фазі – по діагоналі грані куба  $[110]$ , а в самій низькотемпературній ромбоєдричній фазі – по об'ємній діагоналі, тобто вздовж  $[111]$ . Усі переходи у  $\text{BaTiO}_3$  – це ФПІ, причому в околі переходів спостерігається значний температурний гістерезис.

Натепер як основний п'єзoeлектричний матеріал застосовується сегнетоелектрична кераміка. За властивостями фазових переходів вона аналогічна розглянутому вище ФПІ.

## Резюме

1. Піроелектричний ефект широко застосовується в техніці, але в ідеальних умовах (однорідної зміни температури і вільного кристалу) цей ефект можливий тільки в тих нецентросиметричних кристалах, які мають спонтанну поляризацію. За такою симетрією піроелектрика споріднена з *об'ємним п'єзоелектом*.

2. На відміну від «істинної п'єзоелектрики», що не породжується дипольною структурою, а латентною полярністю, піроелектрику (як первинну, так і вторинну) можна описати найпростішою одновимірною моделлю.

3. Термодинамічний потенціал Гіббса дає змогу знайти основні рівняння як піроелектричного ефекту, так і оберненого до нього електрокалоричного ефекту, а також обчислити  $K_{\text{ет}}$  – коефіцієнт електротеплового зв'язку різних полярних кристалів. Цей коефіцієнт у виявляється десятки разів меншим за коефіцієнт електроomechanічного зв'язку  $K_{\text{ем}}$ .

4. Термодинамічна теорія дає можливість обчислити також вплив межових термічних умов (адіабатичний – ізотермічний процес) на значення діелектричної проникності полярних кристалів:  $\epsilon^T \neq \epsilon^S$  та вплив електричних межових умов (замкнений – розімкнений кристал) на значення теплоємності:  $C^E \neq C^D$ .

5. Термодинамічна теорія, поєднана з теорією Ландау, дає можливість з великою точністю описати фазові переходи другого та першого роду у сегнетоелектриках. Саме вони найбільше використовуються у технічних п'єзоелектричних пристроях, тому що мають рекордні значення п'єзоелектричних коефіцієнтів.

## 2.5. Термоп'єзоелектрика (штучний піроефект)

Відомо, що ні механічно вільний, ні абсолютно затиснений кристал кварцу (або арсеніду галію) не буде проявляти об'ємного п'єзоefекту, але у разі часткових обмежень механічної деформації цей ефект можливий. Річ у тім, що за спеціальних межових (граничних) умов у будь-якому п'єзоелектрику можна одержати лінійний електричний відгук на скалярний зовнішній вплив – тобто *піроелектричний ефект*; природно, то таким чином навіть у «істинних» п'єзоелектриках може виявлятися і об'ємний п'єзоefект.

Завдяки цьому для технічного застосування п'єзоелектриків значно розширюється вибір матеріалів для виготовлення елементів неохолоджуваних неселективних (теплових) приймачів випромінювання, а також стає можливим створювати нові поліфункціональні пристрої електронної техніки.

У зв'язку з розвитком мікроелектроніки постала потреба в посиленні вимог до компонентів електронних пристроїв не тільки до їх масагабаритних показників, але й (що більш важливо в перспективі) до сумісності з інтегральною напівпровідниковою технологією. Існуючі піроелектричні приймачі теплового випромінювання будують на базі піроелектричних матеріалів, що належать до 10 полярних класів кристалів. Однак серед відомих піроелектриків немає матеріалів, споріднених за структурою з базовими напівпровідниками (Si або GaAs), і тому проблема їх сумісності з *інтегральною* технологією залишається невирішеною. Застосовувана натеper гібридна технологія складна й дорога. Водночас останні дослідження показують, що піроелектричний ефект (зміна поляризованості за однорідної зміни температури) спостерігається у всіх 20 класах п'єзоелектричних кристалів. Дуже важливо, що й перспективні напівпровідники типу GaAs одночасно мають п'єзоелектричний ефект і забезпечують створення інтегральних пристроїв. Силіцій (Si) може бути інтегрально сполученим з добре відомим п'єзоелектриком – кварцом ( $\text{SiO}_2$ ).

### ***2.5.1. Модельний опис термop'єзоелектрики***

Для того щоб у п'єзоелектричному кристалі виявлявся ефект, подібний до піроелектричного ефекту, потрібно:

- використовувати **полярний зріз** ацентричного (нецентросиметричного) кристала;
- створити для нього умови щодо **анізотропного обмеження** деформацій.

Як простий приклад розглянемо кристал кварцу тригонального класу (32-точкової симетрії). В *основній* кристалографічній установці кварцу його поздовжній п'єзоэффект характеризується модулем  $e_{11}$ , а поперечний п'єзоэффект – модулем  $e_{12} = -e_{11}$ . Кристали цього класу мають також зсувні модулі  $e_{14}$  і  $e_{15}$ , але для спрощеного подання геометрію зразків і постановку експерименту вибирають такими, щоб *виключити зсувні деформації* і пов'язані з ними ефекти.

Із кристала кварцу вирізають прямокутну пластинку (або диск), зорієнтовану перпендикулярно до полярної осі другого по-

рядку, наприклад осі «1» (її еквівалентні осі  $1'$  і  $1''$ ). Такі пластинки показано на рис. 2.27, *а*.

Заштрихований на рис. 2.27, *б* зріз кристала, названий «зрізом Кюрі», або  $X$ -зрізом характеризується максимальним  $p$ 'єзоефектом. Це видно із *вказівної поверхні*  $p$ 'єзомодуля  $e_{11}$ , зображеної в полярних координатах та описаної виразом:  $e_{11}(\theta) = e_{11\max} \cos 3\theta$ . У кристалах класу 32 (точкової симетрії) уздовж декартової осі 2 (і еквівалентних їй осей  $2'$  і  $2''$ , або  $Y$ -осей), а також уздовж  $Z$ -осі третього порядку 3  $p$ 'єзоефекту не виявляється.

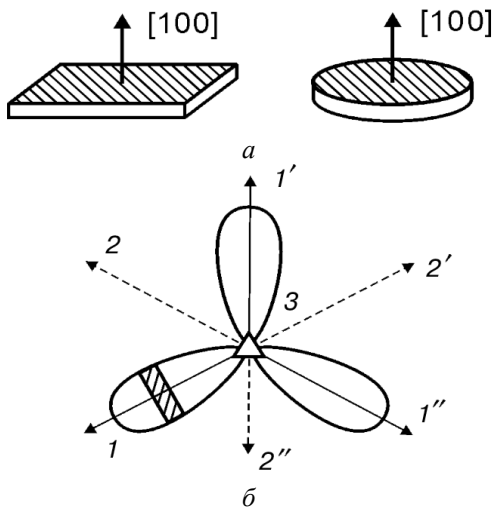


Рис. 2.27. Пояснення механізму термо $p$ 'єзоелектричного ефекту у кварці: *а* – пластинки зрізу  $\alpha$ -кварцу  $[100]$  – «зрізу Кюрі»; *б* – перетин *вказівної поверхні*  $p$ 'єзомодуля  $e_{11}$  кристалів кварцу (штрихами показано орієнтацію «зрізу Кюрі»)

Спочатку треба показати, що за однорідної деформації, викликаній однорідним нагріванням або однорідним (гідростатичним) стисканням,  $p$ 'єзоелектричний кристал кварцу ніякої полярності не виявляє.  $P$ 'єзоелектричні модулі кварцу можна подати матрицею:

$$e_{\text{ln}} = \begin{vmatrix} e_{11} & e_{12} & 0 & e_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & e_{25} & e_{26} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}, \quad \text{причому: } \begin{cases} e_{11} = e_{12}; \\ e_{25} = e_{14}; \\ e_{26} = e_{11}. \end{cases}$$

Якщо пластинки кварцу зрізу Кюрі (рис. 2.27, а) піддати *однорідній* деформації  $x_n$ , то п'єзоелектричний ефект  $P_i = e_{ij}x_j$  *не спричинить* появи електричної поляризації й електричного потенціалу на металізованих широких гранях пластинок:

$$P_1 = e_{11}x_1 + e_{12}x_2 + e_{13}x_3 + e_{14}x_4 + e_{15}x_5 + e_{16}x_6 = e_{11}x_1 + e_{12}x_2 = 0,$$

тому що *зсувні* деформації  $x_4$ ,  $x_5$  і  $x_6$  за *однорідного* впливу не збуджуються, а п'єзомодулі  $e_{13} = 0$  і  $e_{12} = -e_{11}$ . Рівність деформацій  $x_1 = x_2$  за термічного впливу ( $x_1 = \alpha_1 d$  і  $x_2 = \alpha_2 d$ ) обумовлено рівністю коефіцієнтів термічного розширення кварцу  $\alpha_1 = \alpha_2$ . Відзначимо, що в разі гідростатичного впливу на кварц коефіцієнти пружної твердості  $c_{11}$  і  $c_{12}$  однакові. Отже, індукування в п'єзоелектрику термічної або пружної *однорідної* деформації не зумовлює його поляризації, оскільки п'єзоелектричний внесок деформацій у  $P_1$  взаємно компенсується (рис. 2.28, з).

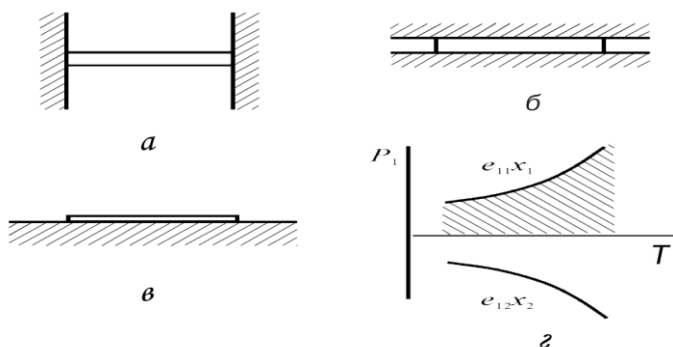


Рис. 2.28. Механічно «затиснені» (частково) п'єзопластинки кварцу: а – заборонено тангенціальні деформації; б – заборонено нормальні деформації; в – дозволено нормальні деформації але заборонено тангенціальні (саме такі «планарнозатиснені» зразки застосовували у дослідженнях); з – температурна залежність полярного відгуку (поляризації  $P_1$ )

Припустімо тепер, що один з видів деформації пластинок не може реалізуватися (рис. 2.28, а, б). Наприклад, можна «заборонити» тангенціальні деформації ( $x_2 = 0$  і  $x_3 = 0$ ), якщо жорстко закріпити пластинку на масивній «нестисливій» підкладці з нульовим коефіцієнтом термічного розширення (рис. 2.28, в). У цьому разі як однорідний термічний вплив, так і гідростатичне стискання спонукають до виникнення полярного відгуку  $P_1 = e_{11}x_1$ . Аналогічну «заборону» на нормальну (перпендикулярну до поверхні пластинки) деформацію  $x_1 = 0$  із «здатністю» тангенціальних деформацій (рис. 2.28, б) викликав би відгук протилежної полярності  $P_1 = e_{12}x_2$  (експериментально реалізувати другий випадок трудно).

У випадку «заборони» планарної деформації  $x_2$  полярний відгук  $e_{12}x_2$  також заборонений, а «дозволена» поляризація  $P_1 = e_{11}x_1$ , змінюючись з температурою, виявляється в піроефекті. Таким чином, «заборона» або істотне обмеження одного з видів деформацій **перетворює п'єзоелектрик у штучний піроелектрик**, що має як лінійний теплоелектричний відгук, так і об'ємний п'єзодмодуль.

Цей ефект визначають як зміну поляризованості механічно частково затисненого п'єзоелектрика за однорідної зміни температури. *Часткове затиснення* забезпечується неоднорідними механічними граничними умовами, анізотропно обмежуючи термічні деформації ацентричного кристала, унаслідок чого він однорідно анізотропно напружений (рис. 2.29). Нагріта над повітряною порожниною кварцова мембрана не може розширюватися в площині, бо жорстко «посаджена» торцями на силіції і генерує сигнал, що надходить через внутрішній електрод на затвор польового транзистора.

Коефіцієнт  $\gamma^*$  (аналогічний пірокоефіцієнту), що характеризує цей штучний «термоп'єзоелектричний ефект» (ТПЕЛ), залежить від піроелектричних, пружних і теплових властивостей ацентричних кристалів, а також від способу обмеження деформації:

$$\gamma^* = \gamma_i^{x,E} = d_{im}^T \lambda_m^* \quad (2.64)$$

де  $\lambda_m^*$  – ефективний термопружний коефіцієнт частково затисненого кристала. Індекс «i» біля параметра  $\gamma_i$  означає, що лише частина компонентів тензора пружних напружень дорівнює нулеві.



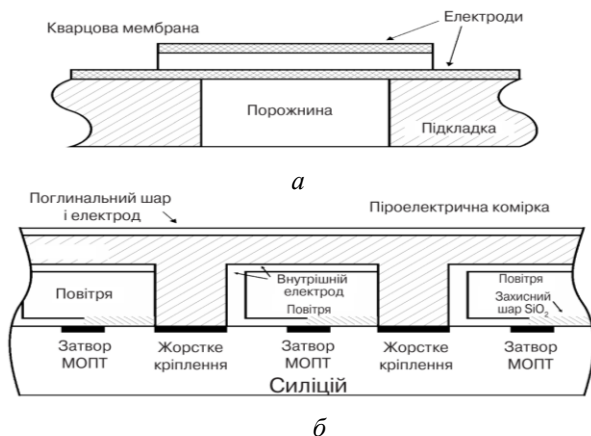


Рис. 2.29. Застосування штучного піроефекту в тонких (100)-пластинках кварцу: *а* – кварцова мембрана на підкладці з плавленого кварцу, ІЧ підсвічування знизу через порожнину-отвір; *б* – комірка ІЧ матриці «кварц на силіції», ІЧ підсвічування зверху

Просторовий розподіл ТПЕЛ-чутливості в кристалах типу кварцу показано на рис. 2.30 порівняно з розподілом пірокоєфіцієнта звичайних піроелектриків. Для розрахунку пірокоєфіцієнта в «косих» зрізах (під кутом  $\phi$  до напрямку полярної осі) використовують рівняння  $P = P_c \cos \phi$ . Таким чином, **вказівною поверхнею** для звичайного піроелектричного коефіцієнта  $\gamma$  є сфера (рис. 2.30, *а*). Нижня сфера означає, що зі зміною полярності (тобто у разі перевероту піроелектричної пластинки) зміниться тільки знак, але не значення піроефекту.

Розподіл ТПЕЛ-коефіцієнта  $\gamma^*$  у кристалах симетрії кварцу, показаний на 2.30, *б*, більш складний. У кварці є не одна полярна вісь, як у класичному піроелектрику, а три полярно-нейтральні осі, кожна з яких має як додатний, так і від'ємний напрям. Звідси фігура просторового розподілу  $\gamma^*$  кварцу нагадує шість мигдалеподібних поверхонь, з'єднаних у центрі. Видно, що як у  $Z$ -напрямі, так і в трьох  $Y$ -напрямах штучний піроефект ТПЕЛ не виявляється. Проводячи радіуси-вектори з центра фігури можна визначити величину ТПЕЛ ефекту в будь-якому зрізі кварцу. Видно, що максимальний ефект виявляється уздовж кожної з трьох осей  $X$ .

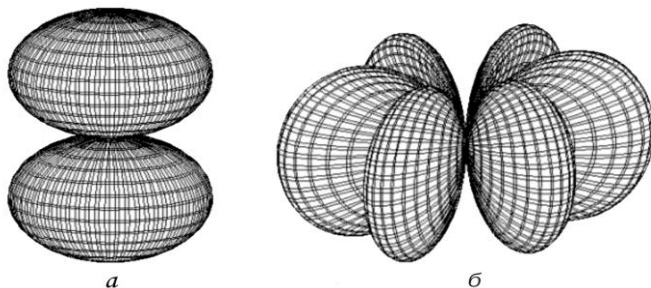


Рис. 2.30. Вказівні поверхні орієнтації полярного відгуку – піроефекту:  
 а – у звичайному полярному кристалі – піроелектрику;  
 б – у кристалі кварцу в умовах часткового обмеження деформацій

Розрахунки й експеримент показують, що пірочутливість за штучно реалізованого ТПЕЛ для деяких п'єзоелектриків не уступає сегнетоелектрикам: у різних кристалах **п'єзоелектриків** в умовах «часткового затиснення» коефіцієнт  $\gamma^* = 1\text{--}100 \text{ мкКл} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{К}^{-1}$ .

У п'єзоелектриках, як відомо, відзначався і так званий *третинний* піроефект, зумовлений температурними механічними напруженнями, що виникають у них під впливом градієнта температури в процесі нерівномірного нагрівання. Однак третинний ефект порівняно малий, хоч і використовується для детектування потужних імпульсів лазерного випромінювання.

Індукування піроелектриків у п'єзоелектриках можна розглядати як наслідок суперпозиції симетрії кристала і впливу на нього (принцип Кюрі). У наведеному аналізі ефекту симетрія впливу задається однозначно – обмеженням усіх деформацій кристала, крім однієї, – уздовж п'єзоелектричної осі. У випадку третинного піроефекту симетрія впливу на кристал чітко не визначалася.

### 2.5.2. Порівняння піроелектрики та термop'єзоелектрики

Для розрахунку ефективного пірокоефіцієнту  $\gamma^* = \partial P_i / \partial T$  необхідно використовувати термодинамічні рівняння стану ацентричного, але **не піроелектричного** кристала, строгий розв'язок яких

наведено далі. Кристал за цих умов передбачається короткозамкненим ( $E = 0$ ):

$$\begin{aligned} dx_n &= s_{mn}^T dX_n + \alpha^E dT; \\ dP_i &= d_{in}^T dX_n, \end{aligned} \quad (2.65)$$

де  $s_{mn}^T$  – тензор пружної піддатливості. Граничні (межові) умови такі самі, як і зображені на рис. 2.28, а, б. Розв’язання рівнянь (8.18) для кристалів тригонального класу (до яких належать кварц) призводить до такого співвідношення:

$$\gamma_{100}^* = d_{11}(\alpha_1 s_{33} - \alpha_3 s_{13}) [s_{11} s_{33} - (s_{13})^2]^{-1}. \quad (2.66)$$

Для кварцу  $\gamma_{100}^* = 2,6 \text{ мкКл} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{К}^{-1}$ , для інших кристалів цього класу штучний «піровідгук» наведено в табл. 2.3.

Наприклад, до тригональної системи симетрії належить і полярний клас  $3m$ . Ніобат і танталат літію, що належать до цього класу симетрії, широко використовують у техніці, так само, як піроелектрики. Однак «особливою» (векторною) полярною віссю в цих кристалах є вісь *третього порядку*: вісь  $[001]$ . Водночас розглянутий ТПЕЛ спостерігається в цих кристалах уздовж кожної з трьох осей *другого порядку*, наприклад, уздовж осі  $[010]$ . Для розрахунку ТПЕЛ «пірокоефіцієнта» у цьому разі замість п’єзомодуля  $d_{11}$  варто використовувати п’єзомодуль  $d_{22}$ .

Таблиця 2.3.

**Коефіцієнти індукованого піроефекту  $\gamma^*$  у  $\text{мкКл} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{К}^{-1}$  для різних ацентричних кристалів за температури 300 К**

Клас 32	$\gamma_{[100]}^*$	Клас $3m$	$\gamma_{[010]}^*$	Клас $43m$	$\gamma_{[111]}^*$
Кварц	2,6	Прустит	10	Фосфід галію	0,6
Берлініт	5,7	Піраргірит	15	Шіллеїт	0,7
Кіновар	8,7	Танталат літію	20	Арсенід галію	1,5
Телур	10	Ніобат літію	40	Сфалерит	1,9

Величина  $\gamma_{010}^*$  для кристалів класу  $3m$  вища, ніж для кристалів класу 32 (табл. 2.3), причому для ніобату літію цей коефіцієнт лише незначно відрізняється від пірокоефіцієнта вільного кристала в полярному напрямі ( $\gamma_{001}^* \approx 60 \text{ мкКл} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{К}^{-1}$ ).

У кристалах кубічного класу  $\bar{4}3m$  полярні напрями відповідають осям третього порядку (табл. 8.4) і «пірокоефіцієнт» виражається формулою

$$\gamma^*_{111} = 2\sqrt{3} d_{14} \alpha (4s_{11} + 8s_{12} + s_{44})^{-1}.$$

Для кубічного класу 23 (і п'єзоелектричного також) штучний пірокоефіцієнт  $\gamma^*_{111}$  розраховують за цією ж формулою. Цікаво відзначити, що його значення досить велике для кристалів силенітів (клас 23). Деякі з них, наприклад  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  і  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ , добре освоєні промисловістю і застосовуються в електронній техніці.

Як розрахунок, так і експеримент показали, що за температури 300 К для силенітів  $\gamma^*_{111} = 25 \text{ мкКл}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{К}^{-1}$ . Розрахункові формули коефіцієнта  $\gamma^*$  тетрагональних, орторомбічних і моноклінних класів складніші, але серед цих кристалів трапляються п'єзоелектрики з коефіцієнтом  $\gamma^* = 10 \dots 10^3 \text{ мкКл}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{К}^{-1}$ . Наведемо для порівняння такі значення:

**Коефіцієнт  $\gamma$ ,  $\text{мкКл}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{К}^{-1}$ :**

*Лінійні піроелектрики:*

в'юртцит ( $\text{ZnS}$ ) – 0,4;

турмалін – 3–6.

*Нелінійні піроелектрики (сегнетоелектрики):*

ніобат літію – 60;

танталат літію – 180;

титанат барію – 200;

тригліцинсульфат – 330.

Переваги п'єзоелектриків полягають у тому, що вони вже освоєні електронною промисловістю. Кристали кварцу, силенітів, арсеніду галію й інші, нерозчинні у воді, являють собою хімічно, термічно і радіаційно стійкі матеріали. П'єзоелектричні кристали мають порівняно із сегнетоелектричними кристалами більшу механічну міцність, високу термостабільність і тимчасову стабільність параметрів, меншу діелектричну проникність і втрати  $\text{tg}\delta$ . Висока механічна добротність п'єзоелектричних кристалів ( $Q_{\text{мех}} = 10^3\text{--}10^6$ )

дозволяє в  $10^2$ – $10^5$  разів підсилювати «піровідгук» в околі електро-механічного резонансу.

Одночасно з електро-механічним у термоп'єзоелектричних елементах може бути збуджений електромагнітний резонанс хвиль НВЧ, що ще більше підвищує чутливість перетворювача-детектора. У сегнетоелектриках у діапазоні НВЧ відбувається дисперсія  $\epsilon$ , що збільшує діелектричні втрати ( $\text{tg}\delta = 0,1$ – $1$ ), тому в більшості сегнетоелектричних піроперетворювачів НВЧ резонанс неможливий. У п'єзоелектричних кристалах, навпаки, НВЧ дисперсії немає, і  $\text{tg}\delta = 10^{-3}$ – $10^{-5}$ , що забезпечує високу електричну добротність елементів  $Q_{\text{ел}} = 1/\text{tg}\delta$ .

Поліфункціональні властивості термоп'єзоперетворювача обумовлені подвійним резонансом і піродетектуванням. Таким чином, той самий кристалічний елемент являє собою частотно-вибірний НВЧ пристрій, смуговий радіочастотний фільтр і піродетектор. Несуча частота може лежати в кожному з діапазонів НВЧ 0,3–100 ГГц, а частота сигналу, що модулює сигнал, 0,01–100 МГц. Вибір п'єзоелектрика для перетворювача залежить від НВЧ діапазону: чим вища частота, тим нижчою має бути величина  $\epsilon$ , від якої залежать втрати в металевих електродах.

Таблиця 2.4.

#### Електричні параметри деяких п'єзоелектриків

Кристал	$\epsilon$	$\gamma^* \text{мкКл} \cdot \text{м}^{-2} \text{К}^{-1}$	$Q_{\text{ел}}$	$Q_{\text{мех}}$
Силеніти	40	20–30	3000	$10^4$
У-зріз ніобату літію	50	30–50	1000	$10^5$
Евлітіни	16	10–20	5000	$10^4$
Арсенід галію	12	1,5–2,5	5000	$10^3$
Кварц	4,5	2,6	10000	$10^5$

Надвисокочастотний резонанс за частот 10...100 ГГц зазвичай забезпечується на ділянці смугової лінії, виготовленої на активному елементі і кратній чверті довжини хвилі в діелектрику. У

цьому діапазоні частот доцільно використовувати  $\text{Bi}_4(\text{SiO}_4)_3$  і  $\text{Bi}_4(\text{GeO}_4)_3$  ( $\epsilon = 16$ ), напівізолювальний арсенід галію ( $\epsilon = 12$ ), кварц ( $\epsilon = 4,5$ ). За частот 0,3–10 ГГц доцільно використовувати силеніти  $\text{Bi}_4(\text{GeO}_4)_3$ ,  $\text{Bi}_4(\text{SiO}_4)_3$  і  $\text{Bi}_4(\text{TiO}_4)_3$  ( $\epsilon \cong 40$ ), а також несегнетоелектричний Y-зріз ніобату літію ( $\epsilon = 50$ ). У більшості випадків тверда підкладка для активного елемента не потрібна. Обмеження частини деформацій забезпечується електромеханічним затисненням елемента (для тонкого диска – радіальним п’єзореzonансом, для протяжного стрижня – поздовжнім резонансом). Ефективність розглянутого поліфункціонального НВЧ пристрою залежить від «пірокоефіцієнта», а також від механічної й електричної добротностей застосовуваного п’єзоелектрика (табл. 2.4).

Показано принципову можливість технічного застосування штучної піроелектрики в кристалах кварцу і гібридних інтегральних ІЧ матрицях. Експериментально досліджено піроелектричні властивості тонких (20–50 мкм) пластинок кварцу «зрізу Кюрі», жорстко закріплених на підкладці з плавленого кварцу, у якій вирізано отвір діаметром близько 1 мм для опромінення модульованим ІЧ потоком. Експериментально обмірюваний ТПЕЛ відгук виявився на 30–50 % більшим від теоретичного розрахунку – за рахунок «мембранного ефекту», що підсилює відгук.

Такі ж мембрани, але розмірами 100–200 мкм, витравлені комірчастою сіткою на тонкій кварцовій пластинці з орієнтацією [100], передбачається жорстко закріпити на матриці транзисторів, приготованій на монокристалі силіцію (рис. 2.4.3, б). Утворена матриця з комірчастої кварцової пластинки – піроприймача міститься у фокальній площині ІЧ зображення і має більшу виявляльну здатність, ніж відомі матриці такого типу. Річ у тім, що діелектричні втрати кристалів кварцу, в якому  $\text{tg} \delta \sim 10^{-5}$ , на три порядки за величиною нижчі, ніж діелектричні втрати у кристалів піроелектрика-рекордсмена ТГС (використовуваного як мішень у півовідиконі) або застосовуваної у матричних сенсорах піроелектричної кераміки.

Таким чином, на підставі розглянутого ефекту – індукування піроелектричного відгуку в п’єзоелектричних кристалах – істотно розширюється клас матеріалів, придатних для створення теплових приймачів випромінювання. Серед п’єзоелектричних матеріалів наявні кристали, інтегрально сумісні з базовими матеріалами елект-

ронної техніки (наприклад, із силіцієм і арсенідом галію). Оцінка їх пірочутливості показує, що вони можуть конкурувати з існуючими піроелектричними матеріалами.

### 2.5.3. Термодинамічний опис термоп'єзоелектрики

Уводиться уявлення про термоп'єзоелектричний ефект (ТПЕЛ), індукований *однорідним нагріванням* ацентричного кристала, у визначеному зрізі якого штучно *обмежується частина термічних деформацій*. Далі отримано розрахункові співвідношення, що дозволяють визначити ТПЕЛ коефіцієнт (аналогічний пірокоефіцієнтові) для різних класів ацентричних кристалів за компонентами тензорів п'єзомуля, пружної піддатливості і термічного розширення.

Як уже згадувалося, звичайна піроелектрика визначається як зміна спонтанної поляризованості  $P_c$  механічно й електрично вільного кристала за однорідної зміни його температури  $T$ . Піроефект складається з первинного і вторинного ефектів  $\gamma_i^E = \gamma_i^{(1)} + \gamma_i^{(2)}$ . Внесок первинного піроефекту визначають під час дослідження цілком «затисненого кристала», який немає деформації,  $x_n = 0$ , тобто  $\gamma^{(1)} = \gamma^x$ . Внесок вторинного піроефекту відповідає різниці пірокоефіцієнтів вільного і затисненого кристалів  $\gamma_i^{(2)} = \gamma_i^E - \gamma_i^x$  і може бути розрахований за формулою (2.32).

Для отримання теплоелектричного відгуку в п'єзоелектриках необхідно мати або неоднорідний вплив (градієнт температури за зразком), або неоднорідні граничні умови. Розглянемо перший випадок.

Відомо, що неоднорідний термічний вплив зумовлює в п'єзоелектриках полярний відгук. У ранніх дослідженнях це явище називали «актіоелектрикою», пізніше Кеді визначив реакцію ацентричного кристала на нерівномірне нагрівання як «*третинна піроелектрика*». Третинний ефект був визначений більш чітко як температурна зміна поляризованості п'єзоелектрика, що індукується термічними напруженнями:

$$dP_i = d_{im}^T c_{mn}^{x,E} (x_n - \alpha_n^{x,E} dT).$$

Раніше передбачалося, що за третинний ефект відповідає тільки неоднорідне нагрівання, хоча й було показано, що однорідний градієнт температури не може призвести до істотного піровідгуку, оскільки кристал деформується й напруги не виникають. Далі буде показано, що і в разі однорідного теплового збудження п'єзоелектрика (коли  $\text{grad } T = 0$ ) можна одержати полярний відгук, якщо створити умови, що виключають частину термічних деформацій. У такому випадку термодформація індукує п'єзоелектричну поляризацію, що через часткове затиснення кристала не може бути скомпенсована. Вважається, що стан кристала однаковий у всіх його точках – однорідно-напружений. В експерименті анізотропне обмеження термічних деформацій можна реалізувати різними способами: штучним закріпленням тонкої п'єзоелектричної пластинки на твердій підкладці, природним обмеженням радіальних деформацій тонкого диска від вище частоти п'єзорезонансу та ін.

Таким чином, **термоп'єзоелектричний ефект** визначається як індукована механічними напруженнями поляризованість електрично вільного, але механічно частково затисненого п'єзоелектрика за однорідного теплового впливу. Часткове затиснення забезпечується неоднорідними граничними умовами, що анізотропно обмежують термічні деформації ацентричного кристала, унаслідок чого він однорідно, але анізотропно напружений.

Термоп'єзоелектрика максимально виявляється в напрямі якої-небудь з полярних п'єзоелектричних осей ацентричного кристала, що під впливом термоіндукованого механічного напруження трансформується (відповідно до принципу Кюрі) в особливу полярну вісь. Отже, п'єзоелектрик за визначених граничних умов виявляє себе як піроелектрик. У той же час у відомих піроелектриках можна індукувати полярний відгук у напрямі, що відрізняється від напрямку особливої полярної осі вільного кристала.

Ефективний пірокоефіцієнт (у разі ТПЕЛ) залежить як від п'єзоелектричних, пружних і теплових властивостей кристала, так і від способу обмеження термодформацій:



$$\gamma_{\text{ТПЕЛ}}^* = \gamma_k^{Xk,E} = d_{km}^T \lambda_m^*,$$

де  $\lambda_m^*$  – ефективний термopужний коефіцієнт частково затисненого кристала. Індекс біля ТПЕЛ коефіцієнту  $\gamma_k$  указує на те, що лише частина компонентів тензора пpужних напpужень  $X_k$  дорівнює нулеві (на відміну від формули (2.32)). Для різних п'єзоелектриків  $\gamma_{\text{ТПЕЛ}} = 10^{-6} - 10^{-4} \text{ Кл} \cdot \text{м}^{-2} \text{ К}^{-1}$ , тобто ефект порівнянний за величиною з піроефектом у сегнетоелектриків. Розмірність  $\gamma_{\text{ТПЕЛ}}$  відповідає розмірності пірокоефіцієнта  $\gamma_i^E$ , оскільки часткове затиснення перетворює п'єзоелектрик у «штучний піроелектрик». Цей ефект можна класифікували як «вторинний» через подібність способів розрахунку  $\gamma_{\text{ТПЕЛ}}$  і  $\gamma^{(2)}$ , однак це визначення неправильне, оскільки вторинний піроефект виявляється у *вільних* кристалах, а ТПЕЛ лише в *частково затиснених*.

Становить інтерес порівняння термop'єзоелектричного ефекту з «третинним піроефектом». Відповідно до визначення Кеді третинний ефект, як і ТПЕЛ, зумовлений температурними напpуженнями п'єзоелектриків. Однак напpуження третинного піроефекта спричинені просторово розподіленою неоднорідністю нагpівання кристала (причому однорідний градієнт температури не зумовлює третинного піроефекту). Термop'єзоелектрика, як і звичайний піроефект, виявляється під час *однорідного нагpівання* або охолодження кристала. Термop'єзоелектрика виникає в разі обмеження заданих деформацій кристала, тобто в результаті неоднорідних граничних умов, що в традиційних піроелектриках призводять до заборони вторинного піроефекту.

В усіх випадках індуковану в п'єзоелектриках піроелектрику можна розглядати як наслідок суперпозиції симетрії кристала і впливу на нього. Найточнішим (але не коротким) визначенням описуваного в цій роботі фізичного ефекту була б «піроелектрика в частково затиснутих п'єзоелектриках», але і використовуваний термін «термop'єзоелектрика» коротко і досить чітко вказує на фізичний механізм обговорюваного явища.

Формулу (8.1) було отримано з термодинамічного потенціалу Гібса для пірокоефіцієнта кристалів з особливим полярним напрямом, коли незалежними змінними є  $X$ ,  $E$  і  $T$ , а залежними – дефор-

мація  $x$ , електрична індукція  $D$  і ентропія  $S$ . У цьому разі рівняння стану піроелектрика записують так:

$$\begin{aligned} dx_m &= s_{mn}^{X,E} dX_n + d_{mi}^T dE_i + \alpha^{X,E} dT; \\ dD_j &= d_{jm}^T dX_m + \epsilon_{ij}^{X,T} dE_i + p_j^X dT; \\ dS &= \alpha_m^E dX_m + \gamma_j^X dE_j + C^{E,T} dT, \end{aligned} \quad (2.67)$$

де  $s_{mn}^{X,E}$  – тензор пружної піддатливості;  $S$  – ентропія;  $C^{E,T}$  – теплоємність. Для п'єзоелектриків у найпростішій експериментальній ситуації, коли кристал електрично вільний (тобто закорочений,  $E = 0$  і  $D = P$ ), і, якщо немає спонтанної поляризації, а «істинний» пірокоефіцієнт  $\gamma_j = 0$ , тоді рівняння (2.67) набудуть вигляду

$$\begin{aligned} dx_m &= s_{mn}^{X,E} dX_n + \alpha^{X,E} dT; \\ dP_j &= d_{jm}^T dX_m; \\ dS &= \alpha_m^E dX_m C^{E,T} dT. \end{aligned} \quad (2.68)$$

Верхні індекси, що позначають термодинамічний стан кристала, у подальшому аналізі випускаються; зміна ентропії не розглядається. Оскільки передбачається сталість (незмінність)  $E$  і  $T$ , то для частково затиснених п'єзоелектриків розраховують ізотермічний «штучний пірокоефіцієнт»  $\gamma_{\text{ТПЕЛ}} = \partial P / \partial T$ .

Рівняння (2.68) можна конкретизувати, задаючи граничні умови. Згідно з експериментальними дослідженнями і деякими практично застосовуваними піроелектричними пристроями припустимо, що «нескінченна» тонка п'єзоелектрична пластинка «ідеально» закріплена на товстій твердій підкладці з коефіцієнтом термічного розширення  $\alpha_n = 0$ . Товщина цієї пластинки  $h$  має бути істотно меншою від глибини проникнення в неї температурної хвилі  $l = (2a/\omega)^{1/2}$ , де  $a$  – температуропровідність п'єзоелектрика;  $\omega$  – частота модуляції теплового потоку. Як наслідок градієнтом температури в п'єзоелектрику можна знехтувати, підкладка під дією температурних хвиль не буде деформуватися, якщо  $\alpha_n = 0$ . У результаті тангенціальні деформації п'єзоелектрика цілком пригнічуються, а дозволеною залишається тільки деформація по товщині пластини у бік вільної поверхні. Зсувні деформації однорідним тепловим потоком не збуджуються, причому досить велика («нескінченна») площа

пластинки дозволяє знехтувати в цій моделі крайовими ефектами. Нормаль до пластини зорієнтовано в одному з полярних напрямів ацентричного кристала, що внаслідок обмеження планарних деформацій п'єзоелектрика стає особливим полярним напрямом відповідно до принципу суперпозиції Кюрі.

Розв'язання рівнянь (2.68) залежить від симетрії кристала. Як приклад розглядаються кристали класу 32, до яких належить добре вивчений п'єзоелектрик – кварц.

В основній установці кристали класу 32 характеризуються поздовжнім п'єзомодулем  $d_{11}$ , поперечним модулем  $d_{12} = -d_{11}$  і зсувними модулями  $d_{14}$ ,  $d_{25}$  і  $d_{26}$ . Тонку прямокутну кварцову пластинку вирізують перпендикулярно до осі 1 (X-зріз, або зріз Кюрі) (рис. 2.27, б). Тверда підкладка запобігає деформації в площині зрізу:  $dx_2 = dx_3 = 0$ , тому можлива тільки деформація  $dx_1$  (зсувні деформації відповідно до моделі не збуджуються). У розглянутому випадку  $E_1 = 0$  і  $X_1 = 0$ ,  $\alpha_1 = \alpha_2 \neq \alpha_3$ ,  $s_{11} = s_{12}$ ,  $s_{13} = s_{33}$ , а електроди покривають поверхні (100). За цих умов рівняння (8.21) набуде вигляду:

$$\begin{aligned} dx_1 &= s_{11}dX_2 + s_{12}dX_3 + \alpha_1dT; \\ dx_2 &= s_{22}dX_2 + s_{23}dX_3 + \alpha_2dT = 0; \\ dx_3 &= s_{32}dX_2 + s_{33}dX_3 + \alpha_3dT; \\ dP &= d_{12}dX_2. \end{aligned} \quad (2.69)$$

Із рівнянь (2.69) випливає вираз для пірокоефіцієнта частково затисненого кристала класу

$$\gamma_1 = dP/dT = d_{11}(\alpha_1 s_{33} - \alpha_3 s_{13})(s_{11} s_{33} - s_{13}^2)^{-1}. \quad (2.70)$$

Для кварцової пластинки за температури 300 К величина  $\gamma_1 = 2,5$  мкКл·м<sup>-2</sup>·К<sup>-1</sup>. Для інших кристалів класу 32 за розрахунком має такі значення  $\gamma_1$ : для кристалів берлініту 5,7; для каломелі: 8,7 і для телуру близько 10 мкКл·м<sup>-2</sup>·К<sup>-1</sup>.

У тригональних кристалах полярного класу  $3m$  термop'єзоелектричний відгук спостерігається в напрямі [010], перпендикулярному до особливої полярної осі [001]. Формула розрахунку пірокоефіцієнта  $\gamma_2$  аналогічна виразу (2.70), але замість  $d_{11}$  треба записати  $d_{22}$ . Для різних кристалів класу  $3m$  величина  $\gamma_2$  буде такою:

для пруститу близько 10, піраргіриту близько 15, танталату літію близько 20 і ніобату літію близько 40 мкКл·м<sup>-2</sup>·К<sup>-1</sup>. Зазначимо, що за величиною термоп'єзоелектричний відгук порівнянний з традиційним піровідгуком у цих кристалах: для ніобату літію, наприклад,  $\gamma_3 \sim 50$  мкКл·м<sup>-2</sup>·К<sup>-1</sup>.

У разі анізотропного обмеження термодформацій ТПЕЛ наявна в будь-якому п'єзоелектрику, однак для аналізу цього ефекту не завжди можна використовувати стандартні установлення кристалів. Наприклад, для класу 23, до якого належить германат вісмуту, полярним напрямом є [111], і максимальний ТПЕЛ ефект спостерігається в цьому напрямі, причому

$$\gamma_{[111]} = 2\sqrt{3}\alpha d_{14}(4s_{11} + 8s_{12} + s_{44})^{-1}. \quad (2.71)$$

У кубічному п'єзоелектрику  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  за температури 300 К  $\gamma_{[111]} = 20$  мкКл·м<sup>-2</sup>·К<sup>-1</sup>.

Розрахункові формули ТПЕЛ для всіх 10 класів «істинних п'єзоелектриків» – таких, що не мають піроелектричного ефекту, наведено в табл. 2.5. У кристалах класу  $42m$ , до яких належать п'єзоелектрики KDP і ADP, для розрахунку ТПЕЛ ефекту також потрібно змінити стандартне установлення, наприклад, поворотом осей 1 і 2 навколо осі 3 на кут  $\pi/4$ . Для цього п'єзоелемент доцільно вибирати не у вигляді тонкої пластинки, а у вигляді довгого прямокутного стрижня, витягнутого уздовж однієї з нових осей 1' або 2' з електродами, нанесеними на поверхню п'єзоелемента, що перпендикулярна до осі 3' = 3. Заборона на поздовжню деформацію стрижня дозволяє одержати з рівнянь (8.24) вираз для «пірокоефіцієнта»

$$\gamma_3 = 2d_{36}\alpha_1(2s_{11} + 2s_{12} + s_{66})^{-1}. \quad (2.73)$$

Розрахункові значення  $\gamma_3$  для кристалів ADP або KDP за температури 300 К дорівнюють відповідно близько 17 і 6 мкКл·м<sup>-2</sup>·К<sup>-1</sup>.

Значення піроелектричного відгуку в частково затиснених п'єзоелектриках залежить не тільки від орієнтації п'єзоелемента, але й від його форми. Наприклад, для прямокутного довгого стрижня з кристала кварцу (клас 32) пірокоефіцієнт можна визначити із простішого, ніж формула (8.23) співвідношення:  $\gamma_1' = d_{11}\alpha_1 s_{11}^{-1}$ . Передбачається, що цей стрижень витягнутий уздовж осі 2, вважається

ся, що електроди покривають поверхні, перпендикулярні до осі  $I$ ; і тоді  $\gamma_1' \sim 2,4 \text{ мкКл} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{К}^{-1}$ .

Обмеження на термодеоформацію довгого стрижня можна реалізовувати, якщо частота модуляції теплового потоку перевищуватиме частоту поздовжнього електромеханічного резонансу  $\omega_L$ . Експеримент показує, що динамічний піровідгук можливий в інтервалі частот  $\omega_L \leq \omega \leq \omega_T$ , де  $\omega_T$  – резонансна частота товщинних коливань диска або стрижня. В області п'єзореzonансів піроелектричний відгук підсилюється в  $Q_m$  разів, тобто пропорційно механічній добротності анізотричного резонатора з електродами і контактними дротиками. Формули ТПЕЛ наведено в табл. 2.5.

Таблиця 2.5.

**Розрахункові формули термоп'єзоелектричного ефекту для 10 п'єзоелектричних класів кристалів**

Симетрія (орієнтація кристаліфізичних осей $x, y, z$ )	Резонатор і його орієнтація відносно напрямку осей координат	Формули розрахунку пірокоефіцієнта $\gamma_n$ для термоп'єзо- електричного ефекту	П'єзоелектрик; розрахунок $\gamma_{ny}$ , мкКл/(м <sup>2</sup> ·К(300 К))
$\begin{smallmatrix} 32, \\ 6 \end{smallmatrix}$ (головна система координат)	Прямокутний стрижень, дов- жина $l$ – по осі $y$ , товщина $d$ – по осі $x$ Диск, $d$ – по осі $x$	$d_{11}^T \alpha_1^E$ $\gamma_1 = s^{E,T}_{11}$ $d_{11}^T (\alpha_1^E s^{E,T}_{33} -$ $\alpha_3^E s^{E,T}_{13})$ $\gamma_1 = s^{E,T}_{11} s^{E,T}_{33} -$ $-(s^{E,T}_{13})^2$	$\text{SiO}_2,$ $\gamma_1 = 2,6$  $\text{SiO}_2,$ $\gamma_1 = 2,7$
$\begin{smallmatrix} \overline{42}m \end{smallmatrix}$ (осі $x, y$ повернені навколо осі $z$ на 45°)	Прямокутний стрижень, $d$ – по осі $z$ а) $l$ – по осі $x$ , б) $l$ – по осі $y$ .	$\pm 2d_{36}^T \cdot \alpha_1^E$ $\gamma_3 = 2 \cdot s_{11}^{E,T} + 2 \cdot s_{12}^{E,T} +$ $+ s_{66}^{E,T}$ а) відповідає знакові «+» б) відповідає знакові «-»	KDP, $\gamma_3 = -6$ $\gamma_3 = +6$ ADP, $\gamma_3 = -17$ $\gamma_3 = +17$
$\begin{smallmatrix} \overline{43}m, 23 \end{smallmatrix}$ (вісь $z$ напрямле- на по осі третього порядку)	Диск, $d$ – по осі $z$	$-2\sqrt{3} d_{14}^T \alpha^E$ $\gamma_3 = 4s_{11}^{E,T} + 8s_{12}^{E,T} +$ $+ s_{44}^{E,T}$	$\text{Ti}_3\text{TaSe}_4,$ $\gamma_3 = -23,5;$ $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20},$ $\gamma_3 = -20$

222 (осі $x, y$ повернені навколо осі $z$ на $45^\circ$ )	Прямокутний стрижень, $d$ – по осі $z$ а) $l$ – по осі $x$ , б) $l$ – по осі $y$	$\pm d_{36}^T(\alpha_1^E + \alpha_2^E)$ $\gamma_3 = -s_{11}'^T + s_{22}'^T$ $+ 2s_{12}'^T + s_{66}'^T$ а) відповідає зна- кові «+» б) відповідає зна- кові «-»	–
622, 422 (осі $y, z$ повернені навколо осі $x$ на $45^\circ$ )	Прямокутний стрижень, $d$ – по осі $x$ а) $l$ – по осі $y$ , б) $l$ – по осі $z$	$\pm d_{14}^T(\alpha_1^E + \alpha_3^E)$ $\gamma_3 = -s_{11}'^T + s_{33}'^T$ $+ s_{44}'^T + 2s_{13}'^T$ а) відповідає зна- кові «-» б) відповідає зна- кові «+»	–
$\bar{4}$ (стандартна)	Прямокутний стрижень, $d$ – по осі $z$ а) $l$ – по осі $x$ , б) $l$ – по осі $y$	$-d_{31} \cdot \alpha_1^E$ а) $\gamma_1 = R s_{11}'^T$ б) $\gamma_1 = -R$	–
$\bar{6}m2, 6$ (стандартна)	Диск, $d$ – по осі $y$	$d_{22}^T(\alpha_1^E s_{33}^{E,T} -$ $\alpha_3^E s_{13}^{E,T})$ $\gamma_1 = -s_{11}^{E,T} s_{33}^{E,T} -$ $-(s_{13}^{E,T})^2$	–

$$f(\omega) = 1 - (2\omega_0/\pi\omega) \operatorname{tg}(\pi\omega/2\omega_0),$$

де  $\omega$  – частота модуляції теплового потоку;  $\omega_0$  – резонансна частота коливань п'єзоелемента (поздовжніх або поперечних). У низькочастотному діапазоні, тобто у випадку вільного кристала, ТПЕЛ відгук не виникає, а в діапазоні частот  $\omega \rightarrow \omega_0$  резонансно зростає.

## Резюме

1. Термоп'єзоелектричний ефект визначається як індукована механічними напруженнями поляризованість електричного вільного, але механічно **частково затисненого** п'єзоелектрика за однорідного теплового впливу. Часткове затиснення забезпечується неоднорідними межовими (граничними) умовами, що анізотропно обмежу-

ють термічні деформації ацентричного кристала, унаслідок чого він однорідно, але анізотропно напружений.

2. Термоп'єзоелектрика максимально виявляється в напрямі якої-небудь з *полярно-нейтральних осей* ацентричного кристала, що під впливом термоіндукованого механічного напруження трансформується (відповідно до принципу Кюрі) в *особливу полярну вісь*. Тому п'єзоелектрик за визначених граничних умов виявляє себе як піроелектрик.

3. Технологічним створенням граничних умов у будь-якому п'єзоелектрику можна пробудити електричний відгук на скалярний вплив: об'ємний п'єзоэффект – у разі змінного гідростатичного тиску або піроэффект – у разі однорідної зміни температури. Завдяки цьому для технічного застосування п'єзоелектриків значно розширюється вибір матеріалів для виготовлення елементів для п'єзодатчиків та для неохолоджуваних неселективних (теплових) приймачів випромінювання. Це дає змогу створювати нові поліфункціональні пристрої електронної техніки.

## 2.6. П'єзо-піросенсорика на основі арсеніду і нітриду галію

У попередніх розділах у якості модельного п'єзоелектрика розглядався кварц. Однак для практичного застосування об'ємного п'єзоэффекту та штучного піроэффекту найперспективніші п'єзоелектрики – це кристали групи арсеніду галію, оскільки вони одночасно і термоелектроперетворювачі, і напівпровідники з високою рухливістю електронів.

Напівпровідники-п'єзоелектрики групи  $A^{III}B^V$  мають структуру сфалериту з полярними осями симетрії. У пластинках спеціальної орієнтації за анізотропного обмеження термічних деформацій виникає як термоп'єзоелектрика – ТПЕЛ ефект, подібний до піроелектричного ефекту, так і об'ємний п'єзоэффект. «Піроелектрична» вольтова чутливість кристалів GaAs та GaN приблизно така сама, як і піроелектричної кераміки. Пластинка з цих арсенідів завтовшки 100 мкм у разі обмеженої термодеоформації за зміною температури на 1 К здатна змінювати електричний потенціал на 2 – 10 В, що мо-

же становити інтерес для реалізації інтегральних багатoelementних планарних теплових детекторів ІЧ випромінювання. Відповідно проявляється і об'ємний п'єзоefект. Він неможливий в кристалах з симетрією сфалериту, якщо кристал вільний або ідеально затиснений, але значний у умовах обмеженої деформації.

### **2.6.1. Модельний опис піросенсорики у сфалеритах**

П'єзоактивні напівпровідники типу  $A^{III}B^V$  зі структурою сфалериту електрично полярні уздовж кожної з чотирьох осей третього порядку кубічного кристала класу  $43m$ . Власна полярність елементарної комірки, що містить чотири формульні одиниці  $A^{III}B^V$ , скомпенсована, і тому за будь-яких скалярних впливів на кристал, зокрема і в разі однорідної зміни температури, полярні властивості механічно ненапружених (вільних) кристалів не виявляються. Компенсація електричної полярності кристалів групи  $A^{III}B^V$  може бути порушена в спеціальних зорієнтованих пластинках (або плівках) у разі анізотропного обмеження однорідної термдеформації (див. рис 2.11, б). Уздовж однієї з полярних осей з'являється дипольний момент – вектор поляризації, тобто виникає термоп'єзоелектрика – ефект, подібний до піроелектричного.

Ацентричний кристал групи  $A^{III}B^V$ , що піддається анізотропному (хоча й однорідному) механічному напруженню, стає полярним відповідно до принципу Кюрі. Ефект ТПЕЛ досить великий для застосування в пристроях інтегральної мікроелектроніки: ефективний пірокоефіцієнт для арсеніду галію:  $\gamma = 1,5 \text{ мКл м}^{-2} \cdot \text{К}^{-1}$ . Струмова і вольтова пірочутливості дорівнюють відповідно близько  $2 \cdot 10^{-1} \text{ А мВт}$  і  $0,02 \text{ В м}^2/\text{Дж}$ .

Зазвичай діелектричні властивості напівпровідників, зокрема й п'єзоелектричні, стають другорядними. Річ у тім, що кристали напівпровідників здебільшого леговані, оскільки електричні поля в них екрановані вільними носіями заряду. Проте і в разі легування електрична полярність  $A^{III}B^V$  істотно впливає на анізотропію і температурну залежність рухливості електронів і дірок.

Відомо, що електричні поля в напівпровідниках можуть існувати тільки в ділянках, збіднених носіями заряду (у приповерхневих шарах і поблизу  $p$ - $n$ -переходів). Ці поля індукують локальну поляр-



ність, що зумовлює як піро-, так і п'єзоелектрику (аналогічні явища виникають і в зовнішньому електричному полі). Однак електроіндуковані піро- і п'єзоактивності напівпровідників з невисокою діелектричною проникністю ( $\epsilon \sim 10$ ), будучи пропорційними величині  $\epsilon^2$ , незначні, хоча і можуть робити внесок у вібраційні шуми напівпровідникових приладів.

Далі розглядатимемо лише нелеговані напівпровідники типу  $A^{III}B^V$  з досить малою електропровідністю, якою можна знехтувати. Компенсація внутрішньої полярності кубічних кристалів зі структурою сфалериту може бути порушена за особливих умов. Передбачається, що особливим чином орієнтовані напівізольовані шари або мікрообласті, вбудовані в інтегральну схему арсеніду галію разом з підсилювальними каскадами і комутувальними пристроями, можуть утворити мозаїчну мікроструктуру неселективних і досить чутливих до ГЧ детекторів.

Фізична природа, як відомо, термоп'єзоелектриків полягає в тому, що частина термічних деформацій у п'єзоелектрику забороняється (або обмежується), а дозволені деформації індукують некомпенсовану електричну поляризацію. ТПЕЛ чутливість п'єзоелектриків залежить від п'єзоактивності самого кристала, його коефіцієнта термічного розширення, пружних властивостей кристала і від частоти модуляції теплового потоку, на вибір якої впливає величина електропровідності.

Висока симетрія кубічних кристалів класу  $\bar{4}3m$  зумовлює ізотропність коефіцієнта термічного розширення  $\alpha_{ij} = \alpha$  (для GaAs  $\alpha = 5,8 \times 10^{-6} K^{-1}$  за температури 300 K). Тому тензор пружної піддатливості  $s'^{T}_{ijkl}$  (у матричній формі  $s'^{T}_{mn}$ ) зводиться усього до трьох незалежних компонентів: GaAs  $s'^{T}_{11} = 12 \cdot 10^{-11}$ ,  $s'^{T}_{12} = -3,6 \cdot 10^{-11}$  і  $s'^{T}_{33} = 17 \cdot 10^{-11} M^2/H$ . П'єзоелектричні властивості характеризує матриця п'єзомодуля:

$$d_{im} = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{25} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{36} \end{vmatrix}, \quad (2.73)$$

причому індекси  $i = 1, 2, 3$ , а  $m = 1, 2, \dots, 6$ . Для кристалів  $A^{III}B^V$  (через їх кубічну симетрію) для стандартного кристалофізичного установлення компоненти п'єзомодуля дорівнюють:  $d_{14} = d_{25} = d_{36}$  і тому їх можна позначати просто як  $d$ . Для арсеніду галію  $d = 2,7 \cdot 10^{-12}$  Кл/Н, тобто його п'єзоактивність перевершує п'єзоактивність кварцу ( $d = 2,3 \cdot 10^{-12}$  Кл/Н).

Із матриці (2.73) не впливає можливості ТПЕЛ ефекту в GaAs, оскільки в ній є тільки *зсувні компоненти* п'єзомодуля, не порушувані скалярним тепловим впливом. Розглянутий ТПЕЛ ефект зазвичай зумовлює декомпенсація внесків поздовжнього і поперечного п'єзоєфектів, описуваних лівою половиною матриці (2.73). Але в цьому разі (за стандартного установлення кристала  $A^{III}B^V$ ) усі компоненти поздовжнього і поперечного п'єзомодулів – нульові.

Але за інших, *нестандартних орієнтацій* кристалофізичних осей матриця (2.73) перетвориться і буде містити вже і *поздовжні*, і *поперечні компоненти*. Ці компоненти максимальні в тих зрізах кристала, які зорієнтовані перпендикулярно до осі третього порядку (просторової діагоналі куба), оскільки внутрішня полярність кристалів  $A^{III}B^V$  збігається з цими напрямками. Цю полярність спричиняє частково іонний характер хімічного зв'язку «A–B» і анізотропія в розподілі електронної густини, підвищеної в околі В-іона.

Максимальний ТПЕЛ ефект у кристалах класу  $\bar{4}3m$  можна реалізовувати за такої нестандартної орієнтації, одна з осей якої (наприклад, нова вісь  $3'$ ) збігається з однією з полярних осей кристала, наприклад з  $[111]$ . Нова вісь  $1'$  напрямлена по нормалі до прохідної через вісь  $3'$  площини симетрії куба, а вісь  $2'$  визначається прямокутною системою координат. За застосовуваною вище методикою обчислимо матрицю п'єзомодуля для нової орієнтації кристала:

$$d_{i'm'} = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & -d/\sqrt{3} & 2d/\sqrt{6} \\ d/\sqrt{6} & -d/\sqrt{6} & 0 & -d/\sqrt{3} & 0 & 0 \\ -d/2\sqrt{3} & -d/2\sqrt{3} & d/\sqrt{3} & 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}. \quad (2.74)$$

Усі компоненти цієї нової матриці виражені через зсувний модуль  $d$ , взятий згідно з основною орієнтацією кристала (8.26). Третій рядок матриці (2.74) характеризує п'єзоелектричні властивості пластинки кристала, вирізаної перпендикулярно до осі  $3' = [111]$ , де поздовжній п'єзоэффект характеризується модулем  $d_{33'} = d/\sqrt{3}$ , а поперечні ефекти  $d_{31'} = d_{32'} = -d/2\sqrt{3}$ . Зсувних компонентів п'єзомодуля в пластинці такої орієнтації немає.

За однорідної зміни температури і термдеформації п'єзовідгуки від поздовжнього й поперечного ефектів цілком компенсуються (оскільки термічний коефіцієнт розширення ізотропний). Але якщо з тієї чи тієї причини один з видів термдеформації (нормальної або тангенціальної) заборонено або обмежено, то однорідне нагрівання зумовить появу поляризації, тобто термоп'єзоелектрику.

Декомпенсацію тангенціальної і нормальної термдеформацій можна здійснити різними технологічними методами. Під час дослідження можна застосувати показане на рис. 2.4.2, б жорстке з'єднання «піроактивної» пластики з підкладкою, щоб відрізнитися від кристала GaAs значенням коефіцієнта термічного розширення. У практичних пристроях доцільно формувати піроактивний шар з Ga(As,P) або (GaAl)As безпосередньо на підкладці з кристала GaAs.

### 2.6.2. Термодинаміка термоп'єзоелектрики у сфалеритах

Розрахунок ТПЕЛ коефіцієнта  $\gamma = dP_i/dT$ , де  $P_i$  – поляризованість;  $T$  – температура, виконано далі для ідеальних умов, за яких тангенціальні термдеформації повністю обмежені жорсткою підкладкою:  $dx_1 = dx_2 = 0$ . Тому за однорідної зміни температури можлива тільки деформація  $dx_3$  (тут і далі у формулах (2.75) і (2.76 *итрихи біля індексів випущені* – для спрощення запису).

Оскільки в «полярному» напрямі «3» деформація дозволена, то відповідний компонент тензора механічного напруження  $X_3$  дорівнює нулеві. Ще одна гранична умова –  $E_3 = 0$ , тобто кристал передбачається «електрично вільним» – розімкненим, як це зазвичай припускають під час проведення термодинамічного аналізу п'єзоелектричного і піроелектричного ефектів. Загальний вигляд відповідних рівнянь такий:

$$dx_n = s^{E,T}_{mn} dX_m + \alpha^E_n dT; \\ dP_i = d^T_{in} dX_n, \quad (2.75)$$

де  $x_n$  і  $X_m$  – компоненти тензорів деформацій і механічних напружень;  $s^{E,T}_{mn}$ ,  $d^T_{in}$  і  $\alpha^E_n$  – відповідно компоненти тензорів пружної підатливості, п'єзомодуля і термічного розширення. Індеси  $E$  і  $T$ , як звичайно, указують на сталість компонентів тензорів під час їх визначення. Для кристалів групи  $\bar{4}3m$  за обраних граничних умов рівняння (2.75) конкретизуються:

$$dx_1 = s^{E,T}_{11} dX_1 + s^{E,T}_{12} dX_2 + \alpha dT = 0; \\ dx_2 = s^{E,T}_{12} dX_1 + s^{E,T}_{22} dX_2 + \alpha dT = 0; \\ dx_3 = s^{E,T}_{31} dX_1 + s^{E,T}_{32} dX_2 + \alpha dT; \\ dD_3 = dP_3 = d^T_{31} d_1 + d^T_{32} dX_2. \quad (2.76)$$

З огляду на те, що для кубічних кристалів  $s^{E,T}_{11} = s^{E,T}_{22}$  і тому  $X_1 = X_2$ , для ТПЕЛ коефіцієнта в разі нової орієнтації кристала (повертаючись до штрихованих індексів) можна отримати:

$$\gamma_3 = dP_3/dT = 2 d_{31'} \alpha / (s^{E,T}_{1'1'} + s^{E,T}_{1'2'}).$$

Після перетворення параметрів, що входять у цю формулу, подамо  $\gamma_3 = \gamma_{111}$  через компоненти тензорів згідно зі стандартною орієнтацією кристала (наведеною в довідковій літературі):

$$\gamma_{111} = 2 \sqrt{3} d_{14} \alpha / (4s^{E,T}_{11} + 8s^{E,T}_{12} + s^{E,T}_{44}). \quad (2.77)$$

Для арсеніду галію  $\gamma_{111} = 1,5$  мкКл·м<sup>-2</sup>·К<sup>-1</sup>, аналогічний розрахунок ТПЕЛ коефіцієнта для кварцу дає  $\gamma_{100} = 2,6$  мкКл·м<sup>-2</sup>·К<sup>-1</sup> (значимо, що значення пірокоефіцієнта відомого піроелектрика турмаліну становить близько 4 мкКл·м<sup>-2</sup>·К<sup>-1</sup>).

Для арсеніду галію уздовж основних осей  $[100]$ ,  $[010]$  і  $[001]$  ТПЕЛ немає, уздовж  $[111]$  виявляється максимально, але цей ефект можливий в інших зрізах кристала. З матриці (2.74), наприклад, видно, що у пластинці, перпендикулярній до осі  $2'$ , можлива декомпенсація п'єзовнесків термодеоформацій, що перетворюються

через поздовжній п'єзомодуль  $d_{22} = -d/\sqrt{6}$  у поперечний п'єзомодуль  $d_{21} = -d/\sqrt{6}$ . Аналогічно визначається відповідний термоп'єзоелектричний коефіцієнт:

$$\gamma_2 = 2d_{21} \alpha (s_{33}^{E,T} - s_{13}^{E,T}) / [s_{11}^{E,T} s_{33}^{E,T} - (s_{13}^{E,T})^2] .$$

За розрахунком, для GaAs  $\gamma_2 = 0,8$  мкКл м<sup>-2</sup>К<sup>-1</sup>.

Вказівна поверхня ТПЕЛ ефекту для кубічних кристалів-п'єзоелектриків являє собою вісім однакових краплеподібних поверхонь, що розходяться з центра куба до його вершин під кутом 109,5 ° один до одного (рис. 2.31). Значення ТПЕЛ коефіцієнта визначають радіусом-вектором, що виходить з центра куба до точки перетинання із вказівною поверхнею.

Порівняно з кварцом (див. рис. 2.30, б) вказівна поверхня для кристалів групи арсеніду галію складніша, оскільки вона характеризує ТПЕЛ ефект уздовж чотирьох полярно-нейтральних осей (кожна має два напрями). Із діаграми видно, що на стандартних кристалографічних напрямках [100], [010] і [001] п'єзо ефекту і ТПЕЛ ефекту немає.

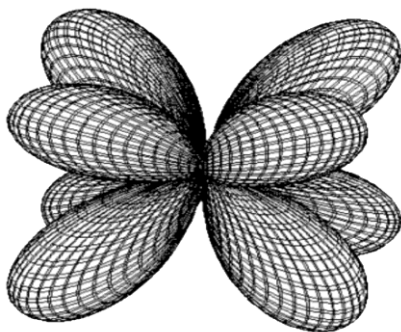


Рис. 2.31. Просторовий розподіл ТПЕЛ у кристалах типу арсеніду галію

Оскільки раніше досліджувалися тільки пластинки кристала GaAs у площині (100), то ефект власної полярності не виявлявся і тому був описаний порівняно недавно. Уздовж кожного з базових напрямів куба [100], [010], [001] штучного піроефекту немає, але він

максимальний уздовж кожної з чотирьох осей 3 порядку типу [111]. Можна оцінити величину ТПЕЛ ефекту уздовж будь-якого напрямку кристала групи арсеніду галію.

Ефект штучної піроелектрики в п'єзоелектриках кубічної структури був підтверджений експериментально. Серед інших кристалів досліджено германосиленіт ( $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ ) – діелектрик, у якому, як і в арсеніді галію, чотири осі третього порядку полярні, але їх полярність скомпенсована. Пірокоефіцієнт цього кристала  $\gamma_{111} = 30 \text{ мкКл м}^{-2}\text{К}^{-1}$ , тобто набагато вищий, ніж арсеніду галію. Досліджувалися радіально затиснуті тонкі диски германосиленіту, що деформується по товщині в тепловому потоці.

Експериментальна і практична реалізація ТПЕЛ (так само, як і піроелектрики) можлива тільки в разі зміни (модуляції) теплового потоку, щоб носії заряду в кристалі не встигали нейтралізувати термоіндуковану поляризацію. У діелектричних піроперетворювачах оптимальна частота модуляції теплового потоку становить близько 20 Гц; істотне підвищення частоти модуляції знижує чутливість пристрою через зменшення глибини проникнення теплової хвилі в піроелемент. Серед широкозонних кристалів  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  для дослідження ТПЕЛ можна вибрати «майже діелектрики», але інтерес становить саме арсенід галію, оскільки тільки для нього розроблено основи інтегральної технології, що дозволяє реалізувати поліфункціональні пристрої на одному кристалі.

Конструкцію пірочутливої комірки інтегральної сенсорної матриці показано на рис. 2.32. Для її реалізації на кристалічну пластину GaAs завтовшки 200–300 мкм з полярною орієнтацією (111) методом рідиннофазної епітаксії наноситься шар твердого розчину AlGaAs (20–30 мкм), який є діелектриком. Потім методом газозфазної епітаксії наносять шар GaAs завтовшки 2–3 мкм, у якому формується структура польового транзистора (*FET*) нанесенням системи електродів. Струм транзистора контролюється «піроелектричним» потенціалом, що з'являється в полярному шарі AlGaAs і відіграє роль затвора своєрідного «піротранзистора». Для нагрівання цього шару модульованим ІЧ випромінюванням у товстій підкладці GaAs протравлюються коміркові отвори (за такої технології AlGaAs служить «стоп-шаром»). Планарні термічні деформації «активного» шару-мембрани AlGaAs жорстко обмежені GaAs-підкладкою.



Рис. 2.32. Спрощена діаграма структури GaAs «піротранзистора»: (111) – підкладка GaAs з 200 мк шару кристала з протравленим отвором

Електричний потенціал, індукований AlGaAs мембраною, несе інформацію про інтенсивність теплового потоку, для впевненої реєстрації якого досить, щоб  $\epsilon' \geq 10 \epsilon''$ . За цієї умови в самому арсеніді галію, що має  $\epsilon' = 12,5$  і  $\rho = 10^7 \text{ Ом} \cdot \text{м}$ , частота модуляції  $\nu = 1 \text{ кГц}$ . (У кристалах AlGaAs  $\rho > 10^9 \text{ Ом м}$  і частоту модуляції в разі потреби можна знизити на два порядки).

За частоти 1 кГц глибина проникнення теплового потоку в GaAs, температуропровідність якого  $a = 4 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2 \cdot \text{с}$ ,  $\delta = (a/(\pi\nu))^{1/2} \sim 100 \text{ мкм}$ . У цьому шарі температурна хвиля з амплітудою  $\Delta T$  генерує електричну напругу  $U = E\delta = \gamma\Delta T\delta/(\epsilon_{\text{про}}\epsilon)$ , тобто  $U \sim 2 \text{ В}$ , якщо  $\Delta T = 1 \text{ К}$ . Якщо чутливість підсилювача становить 20 мкВ, то сто мікронний шар арсеніду галію теоретично здатний реєструвати зміну температури  $10^{-3} \text{ К}$ .

Зазначимо, що діелектрик-кварц в аналогічних умовах здатний генерувати статичні  $\sim 5 \text{ В/К}$  (вхідні шуми в мікроелектронних силіцієвих підсилювачах нижчі, ніж арсенід-галієвих). Проте тверда сполука тонкого кристалічного шару  $\text{SiO}_2$  з аморфною  $\text{Si}^{2+}$  поверхнею інтегральної мікросхеми має технологічні труднощі. Пристрій сенсора типу «кварц на силіції» гібридний, тоді як конструкція арсенід-галієвого сенсора інтегральна.

За мікроелектронною технологією використання в сенсорах піроелектричної кераміки, полімерних плівок і, тим більше водорозчинних кристалів-піроелектриків, украй утруднено через їх несутимісність з монокристалами напівпровідників. Водночас штучна

піроелектрика (ТПЕЛ ефект) дає змогу створити полі функціональні мікроелектронні інтегральні пристрої піросенсорів, виконаних на одному кристалі.

П'єзоелектричні властивості двошарових систем на основі арсеніду галію вже використовуються. В останні роки розробляються численні варіанти мікроелектромеханічних систем (МЕМС). Зокрема, перспективними вважаються біморфні монокристалічні МЕМС на основі GaAs/AlGaAs, що використовують п'єзо ефект в активному шарі – AlGaAs. Під час подачі електричної напруги консольно закріплена мікробалка перетином кілька квадратних мікрометрів обернено згинається, що дозволяє створити на основі таких МЕМС малоінерційний п'єзоелектричний актюатор з невеликими струмами витоку, що працює на високих частотах аж до декількох мегагерц. Аналогічні конструкції можна використовувати також як високочастотні п'єзоелектричні резонатори.

### **2.6.3. Особливості застосування нітриду галію**

Сучасні піроелектричні сенсори та інфрачервоні сенсорні матриці залишаються гібридними структурами: використовується матричні елементи з *піросенсорів-діелектриків*, кожний із котрих з'єднаний зі своїм напівпровідниковим підсилювачем та напівпровідниковим пристроєм обробки інформації.

Застосування у якості сенсорного елемента широко зонного напівпровідника нітриду галію може дати можливість поєднання сенсора та підсилювача у одному кристалі у прошарках напівпровідників.

**Нітрид галію** – це бінарна неорганічна хімічна сполука галію з азотом. Цей матеріал вже широко використовується в світлодіодах, і технологія отримання нітриду галію досить добре відпрацьована в мікроелектроніці. Тому для виготовлення теплових сенсорів на основі арсеніду галію можуть бути використані вже відомі технологічні прийоми.

Кристали нітриду галію можуть бути вирощені сплавленням N і Ga, що проводиться за тиском 100 атм в атмосфері N<sub>2</sub> за температурою 750 °С. Кристалічний нітрид галію високої якості може бути отриманий також і в умовах низької температури методом технології осадження шару під буфером. Високоякісні кристали ніт-



риду галію призвели до комерціалізації високопродуктивних синіх світлодіодів і забезпечили довгий строк експлуатації фіолетових лазерних діодів.

З'єднання GaN зазвичай має кристалічну структуру вюрцити – *п'єзоелектрика*, в якому для реалізації теплового сенсора можна використовувати термоп'єзоелектричний ефект або третинний піроелектричний ефект. Більш того, за певних технологічних умов GaN може бути отриманий також із структурою сфалериту – *піроелектрика*, в якому проявляється класичний піроелектричний ефект (як первинний, так і вторинний). Технологи вже освоїли методику вирощування сфалеритного (піроелектричного) GaN на підкладці GaAs. До теперішнього часу вже відома технологія отримання таких кристалів товщиною близько 100 мкм на GaAs підкладці.

Важливо відзначити, що нітрид галію представляє собою дуже твердий і дуже міцний матеріал. У чистому вигляді він здатний протистояти розтріскуванню; це показано експериментально на прикладі використання GaN як тонкої плівки на сапфірі, на кремнію або на карбіді кремнію (незважаючи на значну невідповідність у їх сталих кристалічних ґраток). Тому плівка GaN, нанесена на підкладку з іншого кристала (навіть з неузгодженістю за коефіцієнтами термічного розширення), не руйнується: ні у разі технології отримання плівки, ні за її термічної деформації (яка й потрібна для отримання піроефекту). Надзвичайно висока механічна міцність і жорсткість GaN може бути дуже важливою також для його використання у піросенсорах, заснованих на масиві орієнтованих GaN нанотрубок.

Широка заборонена зона нітриду галію (близько 3,4 eV) свідчить про його *високий електричний опір*. Цей факт представляє велику важливість для піроелектричних сенсорів – вони повинні бути переважно діелектриками. Високий електричний опір теплового сенсора дозволяє використовувати досить низьку частоту модуляції теплового потоку, за якої струм омичної провідності (джерело шумів сенсора) повинен бути істотно нижче за струм піроелектричного сигналу (реактивного струму розрядки ємнісного сенсора).

Експерименти з піросенсорами на основі іншого п'єзоелектричного напівпровідника – арсеніду галію (що має заборонену зону тільки 1,4 eV) показали, що частота модуляції теплового потоку для GaAs піросенсора повинна бути не нижче 1000 Гц.

Однак у кристалах GaN електричний опір в тисячі разів вище, ніж в GaAs, так що модуляція теплового потоку в цьому разі можлива навіть із частотою 1 Гц – і тим більш придатна для GaN сенсору звичайна для теплових сенсорів частота модуляції у 20 Гц.

Показано, що нітрид галію є підходящим *матеріалом для транзисторів*. Це важливо для теплового сенсору, тому що у ньому пірочутливий шар може бути інтегрованим з підсилювачем на заснованому на тому ж GaN-транзисторі. У мікроелектроніці вже розроблені як польовий, так і біполярний транзистори на основі нітриду галію, і ці пристрої чудово себе зарекомендували. Слід зазначити, що нітрид галію може бути легованим кремнієм або киснем, які формують *n*-тип провідності, а також магнієм, що формує *p*-тип цього напівпровідника. Тому GaN широко використовується нате-пер для створення світлодіодів, напівпровідникових лазерів, надвисокочастотних транзисторів.

Для створення теплових сенсорів з робочим (піроелектричним) шаром GaN можливо також використати відомий варіант виготовлення гібридних інтегральних мікросхем, заснованих на застосуванні двох напівпровідникових матеріалів з різними характеристиками. В якості найбільш перспективного варіанту передбачається поєднання плівки нітриду галію спільно із кремнієвою пластиною. З одного боку, нітрид галію має унікальні електронні властивості, що дозволяють створювати високошвидкісні інтегральні мікросхеми, з іншого, використання кремнію як основи робить таку технологію сумісною із сучасним виробничим обладнанням. Вже розроблений спеціальний метод впровадження нітриду галію безпосередньо у кремнієву структуру, що цілком дозволяє зробити сучасна технологія виготовлення інтегральних мікросхем.

Тому, під час обговорення доцільності розробки інтегральних теплових сенсорів з пірочутливим елементом з GaN важливо відзначити, що вже розроблені інтегральні мікросхеми на основі GaN-Si мають відмінний потенціал для широкомасштабного застосування. По-перше, застосування нітриду галію дозволяє підвищити продуктивність інтегральних схем та зробити їх більш економічними. По-друге, і що не менш важливо, можна в рамках однієї мікросхеми об'єднувати на кристалі різномірні компоненти, наприклад, логічні елементи та напівпровідникові лазери.

## Резюме

1. Подоба фізичних властивостей полярних кристалів різних класів симетрії є очевидною. Власні електричні моменти в них характеризуються різними мультиполями, які можна представити для кожного класу симетрії визначеним набором мультиполів.

2. У піроелектриках домінує дипольний мотив структури. В них секступоль можна представити як полярно-нейтральне об'єднання трьох диполів, а октуполь – у виді суми трьох секступолей.

3. У випадку «істинних» п'єзоелектриків їхня внутрішня полярність скомпенсована, але її прояв стає можливим за визначених граничних умов, «спотворюючи» форму секступолів й октуполів. Деформація мультиполів призводить до «виділення» з них дипольного моменту – тобто вектора «спонтанною» поляризації. П'єзоелектрик (такий як нітрид галію або арсеніді галію) перетворюється в штучно створений «піроелектрик».

4. Кристал нітриду галію, який може бути п'єзо- та пірочутливим прошарку у інтегральній структурі сенсора здатен виступати як у структурі вюрциту (п'єзоелектрик), так і в структурі сфалериту (піроелектрик). У першому випадку полярна структура може бути представлена *октупольним електричним моментом* елементарного осередку 4-GaN. Ця структура характеризується чотирма полярними осями третього порядку типу [111], що перетинаються під кутом  $109,5^\circ$ . У механічно вільному кристалі ця тривимірна (3D) полярна структура електрично цілком скомпенсована. Друга, вюрцитна, модифікація ZnS або GaN має не тільки октупольний момент, але також і *дипольний момент* (1D), що обумовлює піроелектричні властивості.

5. Структура вюрциту із симетрією  $\bar{4}3m$  і зі скомпенсованим октупольним моментом може бути перетворена в піроелектричну структуру сфалериту із симетрією  $6mm$ , у якій крім октупольного моменту додатково з'являється і дипольний момент, – спонтанна поляризація. Поліморфні структури  $6mm$  і  $\bar{4}3m$  у кристалі енергетично близькі – вони здатні трансформуватися одна в іншу і чергуватися у виді двійників у тому самому кристалі.

## Контрольні запитання до підрозділів 2.4.–2.6.

1. Як пояснити механізм піроелектрики найпростішою моделлю одновимірного монокристала?
2. Чому під час підвищення температури тепловий хаотичний рух спричиняє часткове розупорядкування диполів і теплове розширення кристала?
3. Чому температурну зміну лінійних піроелектриків (кристалів турмаліну або сульфату літію) зумовлено тепловим розширенням або стисканням під час охолодження кристала?
4. Які піроефекти вважають первинним і вторинним?
5. Чому під час розглядання термодинаміки піроелектричного ефекту, піроелектрику визначають як зміну спонтанної поляризованості механічно й електрично вільного кристала за однорідної зміни його температури?
6. Піроелектрик – це перетворювач теплової енергії в електричну енергію. Під час використання електрокалоричного ефекту, оберненого піроелектричному, електрична енергія перетворюється в теплову?
7. Чому обернений піроелектричному ефектові – це електрокалоричний ефект і як він впливає на величину діелектричної проникності полярного кристала?
8. Як можна застосувати електрокалоричний ефект для електрично керованого зниження температури (наприклад, для досягнення більш глибокого охолодження в кріогенній техніці)?
9. Які особливості при застосуванні сегнетоматеріалів у якості п'єзоелектриків і піроелектриків?
10. Чому прикладене ззовні електричне поле не може змінити напрям спонтанної поляризації піроелектрика?
11. Пояснити, чому сегнетоелектрики нелінійні піроелектрики?
12. Чому для сегнетоелектриків велике значення має ангармонізм, що проявляється у коливаннях іонної кристалічної ґратки?
13. Чому спонтанна поляризація виникає в тих кристалах, у яких ведуча взаємодія перевищує протидіючу взаємодію?
14. Які основні класи сегнетоелектричних кристалів і їх властивості?
15. Чим пояснюється можливість спонтанного дроблення сегнетоматеріалів на домени?

16. Які матеріали використовують у піроелектричних датчиках температури, зокрема в теплових телевізійних трубках (відиконах), що перетворюють невидиме ІЧ зображення предметів у видиме на телевізійному екрані зображення?
17. Чому п'єзокераміка являє собою текстуру орієнтованих сегнетоелектричних доменів?
18. Чим відрізняється неполярна (параелектрична) фаза певних пірокристалів при перетворенні у полярну (сегнетоелектричну) фазу?
19. Що характеризує теорія Ландау щодо термодинамічних властивостей (залежно від температури і симетрії кристала)?
20. Пояснити сегнетоелектричний фазовий перехід другого роду.
21. Дати пояснення, чому сегнетоелектричний фазовий перехід першого роду є виразом для термодинамічного потенціалу?
22. Що потрібно щоб у п'єзоелектричному кристалі виявлявся ефект, подібний до піроелектричного ефекту?
23. Чому штучний піроелектрик має як лінійний теплоелектричний відгук, так і об'ємний п'єзомодуль?
24. Пояснити суть коефіцієнта індукованого піроефекту для різних ацентричних кристалів.
25. Що означає термоп'єзоелектричний ефект (ТПЕЛ), індукований однорідним нагріванням ацентричного кристала?
26. Дати пояснення п'єзо- піросенсорики на основі арсеніду і нітриду галію.
27. Дати пояснення щодо термодинаміки термоп'єзоелектрики у сфалеритах.
28. Привести спрощену діаграму структури GaAs «піротранзистора».
29. Пояснити особливості застосування нітриду галію у якості піросенсорів-діелектриків.

### 3. П'ЄЗОЕЛЕКТРИКИ РІЗНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ

У сучасній електроніці, радіотехніці, акустиці й приладобудуванні широко застосовуються різні п'єзоелектрики – монокристали, п'єзокераміка, полімери, композиційні матеріали. Використання цих матеріалів для конкретних пристроїв (електромеханічних перетворювачів) зумовлено електричними, механічними і конструкційними особливостями різних п'єзоелектриків, а також економічними міркуваннями.

Залежно від галузі застосування п'єзоелектриків і фізичних ефектів, використовуваних у пристроях, можна виділити такі групи електромеханічних перетворювачів (див. рис. 1.2):

1. Перетворювачі механічних коливань середовища в електричні сигнали (пристрої, що працюють у режимі *приймання* сигналів).

2. Перетворювачі електричних сигналів у пружні хвилі або механічні переміщення (що працюють у режимі *випромінювання*).

3. Пристрої, у яких використовується механічний *резонанс*, порушуваний електричним полем у робочому елементі (кристалі або поляризованій сегнетокераміці).

В усіх перерахованих групах можуть використовуватись як *об'ємні* акустичні хвилі так і *поверхневі* акустичні хвилі. Кожна з галузей застосування ставить свої вимоги, і очевидно, що порівнювати і вибирати матеріали потрібно за деякою системою спеціалізованих оцінних коефіцієнтів, які є мірою придатності цього матеріалу для відповідного призначення перетворювача. Вибирати характеристики для порівняння матеріалів можна як для вимірюваних, так і для розрахованих параметрів.

Основні параметри п'єзоелектричних монокристалів і поляризованих сегнетокерамічних та полімерних текстур можуть бути *тензорними параметрами* (п'єзомодулі, тензори діелектричної проникності, тензори пружної піддатливості) або *не-тензорними параметрами* – коефіцієнт електромеханічного зв'язку і механічна добротність.

Усі чотири п'єзомодулі – тензори третього рангу – вже розглядалися у розділі 1.4:  $d_{in}$  характеризує деформації вільного кристалу в електричному полі,  $g_{jn}$  – електричну напруженість у розімкну-

тому колі під дією механічної напруги,  $e_{im}$  – механічну напругу, що виникає у затисненому п'єзоелектрику в електричному полі і  $h_{jn}$  – електричну напруженість у розімкненому колі за заданою деформацією. Особливості діелектричної проникності  $\epsilon_{ij}$  у анізотропних середовищах – тензора другого рангу – розглядалися у розділі 1.2, а тензори четвертого рангу – пружна піддатливість  $s_{nm}$  разом з пружною жорсткістю  $c_{kl}$  – розглядалися у розділі 1.3.

Енергетичний (не-тензорний) параметр  $k_{ij}$  характеризує п'єзоелектричний перетворювач енергії *далеко від частоти власного акустичного резонансу* п'єзоелемента і показує, яка частина механічної енергії перетворюється п'єзоелементом в електричну енергію у разі прямого п'єзо ефекту (або, навпаки, яка частина електричної енергії перетворюється в механічну в разі оберненого п'єзо ефекту). Енергія запасастся п'єзоелементом у вигляді механічної (пружної) енергії і (або) у вигляді електричної енергії зарядженого конденсатора.

Параметр  $Q_m$  – також енергетичний, але він характеризує п'єзоперетворювач *поблизу резонансного режиму*, показуючи, яка частина електромеханічної енергії втрачається в п'єзоелектрику, перетворюючись у тепло. Ця енергія, пропорційна  $1/Q_m$ , містить у собі як *діелектричні втрати*, пропорційні  $\text{tg}\delta$ , так і витрати пружної (механічної) енергії на *внутрішні тертя* в п'єзоелектрику.

Як правило, для визначення можливості використання п'єзоелектричних матеріалів в конкретних пристроях у першу чергу розглядаються не безпосередньо величини п'єзомодулів, а так звані *параметри ефективності*. Найбільш важливими з цих параметрів яких є відношення  $d/\sqrt{\epsilon}$ , що визначає ефективність п'єзоперетворювача у режимі прийому, тобто, під час перетворення механічної енергії в електричну, а також відношення  $d/\sqrt{s}$ , що визначає ефективність в режимі випромінювання, тобто, під час перетворення електричних сигналів у пружні хвилі. Крім того, важливу, а часто визначальну роль в оцінці придатності матеріалу для практичного використання грають величини механічної та електричної міцності кераміки або кристалів, а також температурна і тимчасова стабільність параметрів.

### 3.1. Основні п'єзоелектричні матеріали

Для різних технічних застосувань п'єзоелементи можуть бути виготовлені з кристалів, полікристалів (кераміки), плівок і композитів. П'єзоелектричні матеріали виготовляють різними способами. Монокристали вирощують різними методами з розчинів та розплавів. Кераміку синтезують високотемпературним випалом із суміші оксидів або із заздалегідь синтезованої шихти заданої стехіометрії. Композитні п'єзоелектрики виготовляють із суміші кераміки або кристалів з полімерами.

#### 3.1.1. П'єзоелектричні кристали

**Монокристалічний кварц ( $\text{SiO}_2$ )** протягом десятиліть був і залишається одним з основних матеріалів п'єзоелектроніки, особливо – для виготовлення п'єзорезонаторів. Кварц відноситься до тригональної кристалічної системи, але гексагональної сингонії, група 32 (у міжнародному позначенні). Кристали – шестигранні призми, з одного кінця увінчані шестигранною пірамідальною голівкою, яка поєднує межі двох ромбоєдрів.

У кварцу є ще одна важлива властивість. Вертикальна вісь симетрії кристала кварцу закручена у спіраль і тому у кварці виділяються два типи структури – правостороння і лівостороння, рис. 3.1. Рентгеноструктурне вивчення кристалів кварцу підтвердило цей висновок.

Раніше для виготовлення резонаторів використовували природний кварц (гірський кришталь). Тепер кварц одержують штучно гідротермальним способом. Перевагою синтетичного кварцу для промисловості є однорідність по домішках та більш висока хімічна чистота. Також перевагою методу синтезованих кристалів є те, що результатом вирощування є монокристали, які за своїми властивостями більш придатні для використання в якості п'єзорезонансних пристроїв, ніж широко поширені у природі здвойніковані кристали.

Широту застосування кварцу зумовлено рідкісним поєднанням у ньому унікальних властивостей, що забезпечують досягнення механічної добротності до  $Q_m \sim 10^7$  і з наявністю ряду кристалографічних орієнтацій (зрізів), які вкрай мало змінюють резонансну частоту в експлуатаційних інтервалах температур. Сучасні кварцові ре-



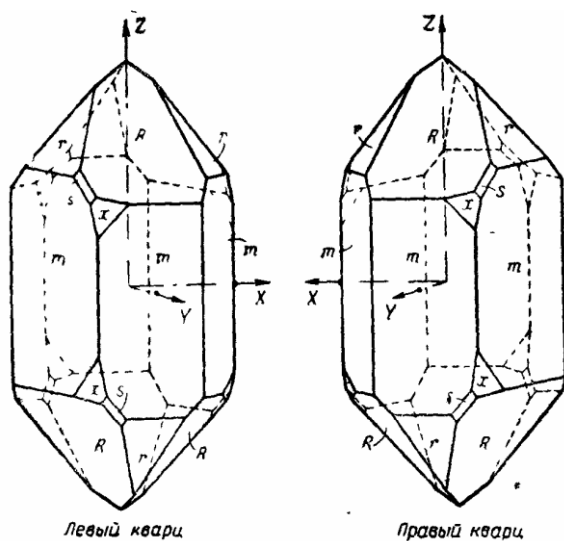


Рис. 3.1. Зображення кристалу кварцу у лівій та правій формах

зонатори забезпечують тривалу стабільність частоти до  $10^{-8}$ , а короточасну стабільність — на два-три порядки вище. Високий рівень технології вирощування кварцу і виготовлення з нього резонаторів, зокрема мікромініатюрних (наприклад, для електронних годинників), робить кварц майже незамінним у пристроях стабілізації частоти і прецизійних вузькосмугових фільтрах.

Різні за конструкцією кварцові резонатори можуть перекривати діапазон частот  $10^3$ – $10^9$  Гц. У резонаторах використовують не тільки прості коливання типу «стискання-розтягання» кварцових пластинок за довжиною, шириною або товщиною, але також й згинання, крутильні або зсувні коливання складних за конструкцією резонаторів.

На рис. 3.2 подано спрощене пояснення прямого п'єзоефекту в кварці. Моделлю структури кварцу є шестикутник, що деформується механічно. У кварці діелектрична проникність дорівнює  $\epsilon \approx 4$ . Поздовжня компонента п'єзомодуля кварцу  $d_{11} = 2,3$  пКл/Н, поперечна компонента  $d_{12} = 2,3$  пКл/Н, а зсувна компонента п'єзомодуля  $d_{14} = 0,7$  пКл/Н. Коефіцієнт електро механічного зв'язку кварцу

$k \approx 0,14$ , швидкість поширення ПАХ (поверхневих акустичних хвиль)  $v_{\text{ПАХ}} \approx 3200$  м/с.

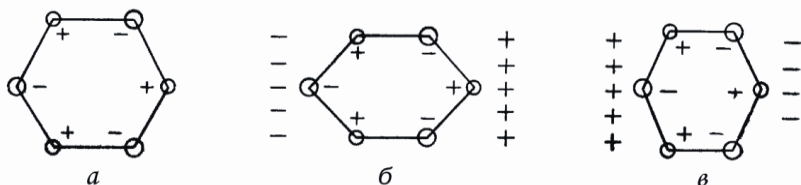


Рис. 3.2. Модель прямого п'єзоелектричного ефекту в гексагональній комірці  $\alpha$ -кварцу: *а* – деформація відсутня (поле не індукується); *б* – розтягання модельної комірки у горизонтальному напрямі (індукується електричне поле); *в* – стискання комірки у горизонтальному напрямі (поляриність п'єзоелектричного ефекту змінюється)

Для забезпечення температурної і тимчасової стабільності робочих пластин, призначених для виготовлення кварцових резонаторів, їх вирізують у спеціальній орієнтації з високою точністю. Умовилися вісь  $X$  вибирати за напрямом ребра шестигранного перетину кристала (рис. 3.3, *б*). У цій орієнтації кварц виявляє поздовжній п'єзоэффект (із п'єзомодулем  $d_{11}$ ), поперечний п'єзоэффект (п'єзомодуль  $d_{12}$ ) і один з трьох можливих зсувних п'єзоэффектів (п'єзомодуль  $d_{14}$ ).

Вісь  $Y$  вибирають перпендикулярною до грані структурного шестикутника. У цьому разі пластинки  $Y$ -зрізу, як видно з матриці п'єзоекоєфіцієнтів, можуть забезпечувати тільки зсувні коливання за рахунок п'єзомодулів  $d_{25}$  і  $d_{26}$ . Вісь третього порядку в тригональних кристалах кварцу позначають через  $Z$ . Пластинки, вирізані перпендикулярно до цієї осі ( $Z$ -зрізи), п'єзоэффекту не мають – у матриці п'єзоекоєфіцієнтів кварцу (наведений вище) усі компоненти п'єзомодуля в останньому рядку дорівнюють нулеві.

Просторовий розподіл п'єзоактивності кварцу показано на рис. 3.3, *а* на прикладі поздовжнього модуля  $d_{11}$ . Видно, що саме пластинки  $X$ -зрізу кварцу мають максимальний коефіцієнт електро-механічного зв'язку відповідно до п'єзомодуля  $d_{11}$ . Однак, для підвищення термостабільності п'єзоелементів пластинки кварцу вирізують під кутом  $5^\circ$  до осі  $X$ : цей зріз позначають як  $5^\circ X$ , рис. 3.3, *б*,

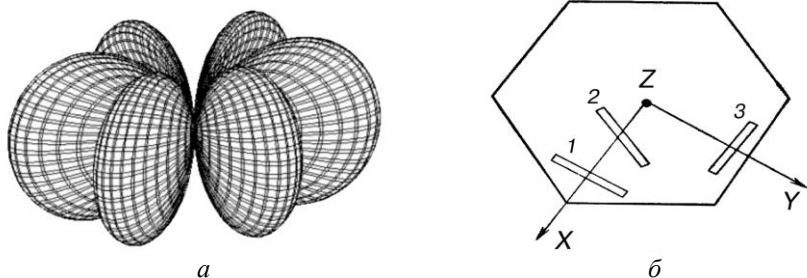


Рис. 3.3. П'єзоелектричний ефект у  $\alpha$ -кварці: *a* – просторовий розподіл поздовжнього п'єзомодуля; *б* – різні зрізи у *Z*-перерізі кристала кварцу: 1 – *X*-зріз; 2 – термостабільний зріз  $18^\circ X$ ; 3 – *Y*-зріз

зріз 2. У спеціальних цілях застосовують також зріз  $18^\circ X$  та ін. Найбільше термостабільним є *AT*-зріз кварцу, коли пластинки вирізують уздовж осі *X* під кутом  $35^\circ$  до осі *Z*. Останнім часом набув поширення інший подвійно повернений *ST*-зріз.

Крім кварцу, в резонаторах використовують й інші п'єзоелектрики. Майже всі вони мають меншу механічну добротність, крім кристалів ніобату та танталату літію, тетраборату літію і берлініту (деякі зрізи яких за добротністю навіть перевершують кварц у мегагерцовому діапазоні частот). У цих кристалах до того ж набагато вищий коефіцієнт електромеханічного зв'язку, що забезпечило їм широке використання в широкосмугових фільтрах, зокрема у фільтрах на ПАХ. Як приклад, слід указати на досягнення в тетрабораті літію дуже малого температурного коефіцієнта частоти (ТКЧ) –  $3 \cdot 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}$  за добротності  $Q_m$  понад  $10^4$ , а також виявлення в берлініті зрізу з рекордним значенням ТКЧ – близько  $10^{-9} \text{ }^\circ\text{C}$ .

**Ніобат літію ( $\text{LiNbO}_3$ )** – безбарвний кристал з ромбоєдричною структурою, не розчинний у воді і не взаємодіючий з кислотами, крім фтористоводородної кислоти. Виготовляють  $\text{LiNbO}_3$  взаємодією  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  з  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  за температури приблизно  $1100^\circ\text{C}$ . Монокристали вирощують за методом Чохральського. Ніобат літію є сегнетоелектриком з температурою Кюрі близько  $1210 \text{ }^\circ\text{C}$  і з величиною спонтанної поляризації близько  $80 \text{ мКл/см}^2$ .

Основні компоненти п'єзомодуля  $\text{LiNbO}_3$ :  $d_{33} = 16 \text{ пКл/Н}$ ,  $d_{31} = -0,9 \text{ пКл/Н}$ ,  $d_{15} = 75 \text{ пКл/Н}$ . Коефіцієнт електромеханічного

зв'язку  $k \approx 0,17$ , швидкість поширення ПАХ (поверхневих акустичних хвиль)  $v_{\text{ПАХ}} \approx 3500$  м/с.

П'єзоелектричні властивості  $\text{LiNbO}_3$  використовуються у перетворювачах енергії і сигналів (у лініях затримки, смугових фільтрах), а також в елементах акустооптики та електрооптики (модулятори, дефлектори та ін.). Найбільш уживані зрізи кристалів  $\text{LiNbO}_3$  показані на рис. 3.4.

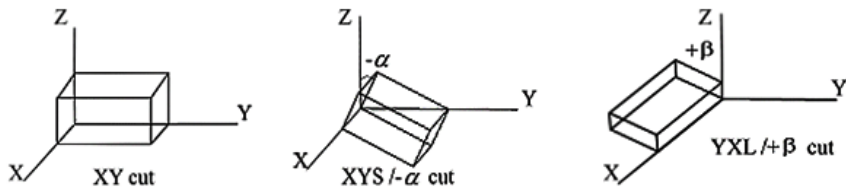


Рис. 3.4. Типова орієнтація прямокутних пластин ніобіту літію

**Танталат літію ( $\text{LiTaO}_3$ )** за властивостями близький до ніобіту літію, але має деякі переваги за своїми властивостями. Як і ніобіт літію, танталат літію є сегнетоелектриком, але з точкою Кюрі біля  $600^\circ\text{C}$ . Основні компоненти п'єзомодуля  $\text{LiTaO}_3$ :  $d_{33} = 9$  пКл/Н,  $d_{31} = -3$  пКл/Н,  $d_{15} = 26$  пКл/Н. Коефіцієнт електроємного зв'язку  $k \approx 0,75$ , швидкість поширення ПАХ (поверхневих акустичних хвиль)  $v_{\text{ПАХ}} \approx 3300$  м/с.

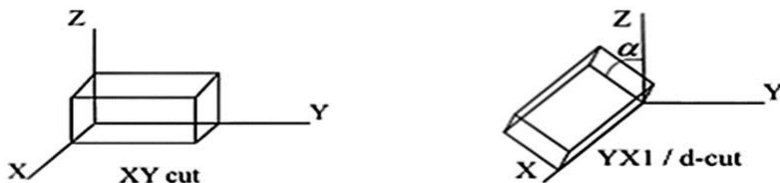


Рис. 3.5. Типова орієнтація прямокутних пластин танталату літію

Виготовляють  $\text{LiTaO}_3$  взаємодією  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  з  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  за температури біля  $1200^\circ\text{C}$ ; кристали вирощують з розплаву за методом Чохральського. Застосовується  $\text{LiTaO}_3$  в акустооптиці у якості перетворювачів енергії і звукопроводів (лінії затримки, смугові фільтри та

ін.), а також як елементи модуляторів, дефлекторів та ін в електрооптики. Орієнтація типових пластин, вирізаних з  $\text{LiTaO}_3$  для технічних застосувань показана на рис. 3.5.

**Лангасит  $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$**  (лантан-галієвий силікат) представляє собою п'єзоелектричний кристал, що має унікальне поєднання фізичних властивостей, які забезпечують його застосування у п'єзоелектроніці. Кристали лангаситу вирощуються уздовж осей  $[001]$ ,  $[011]$  та  $[110]$ , просторовий розподіл п'єзоактивності цих кристалів подано на рис. 3.6.

З точки зору фізичних властивостей лангасит не може бути віднесений ні до піроелектриків ні до сегнетоелектриків. За своїми характеристиками лангасит займає проміжне становище в ряді інших відомих п'єзоелектричних матеріалів, таких як ніобат літію, танталат літію і кварц і перекриває собою ті області застосування, де використання інших традиційних матеріалів по ряду характеристик не ефективно.

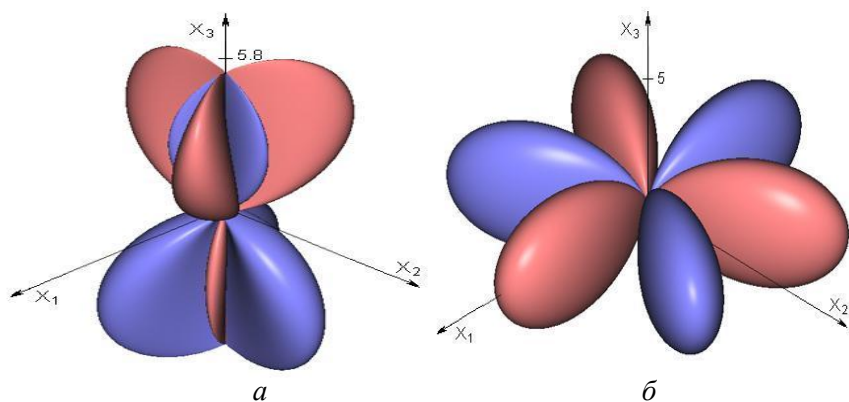


Рис. 3.6. Вказівні поверхні п'єзоелектричного ефекту для кристалів лангаситу:

*a* – поперечний модуль; *б* – поздовжній модуль

П'єзоматеріали, які використовуються в якості підкладок для ПАХ-приладів, характеризують двома найбільш важливими параметрами: швидкістю поширення ПАХ (у лангаситі  $v_{\text{ПАХ}} = 2700$  м/с)

і коефіцієнтом електромеханічної зв'язку (у лангаситі  $k = 0,38$ ). Лангасит має меншу, порівняно з кварцом, ніобатом літію і танталом літію анізотропію коефіцієнтів лінійного розширення, що є важливою властивістю для високотемпературних застосувань. П'єзоелектричні підкладки на основі кристалів лангаситу використовуються для виготовлення ПАХ фільтрів, резонаторів і інших п'єзоелектричних приладів.

**Сегнетова сіль ( $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )** – тетрагідрат подвійної натрієво-калієвої солі винної кислоти – історично була першим сегнетоелектриком і одним з двох п'єзоелектриків, у яких брати Кюрі вперше виявили п'єзоефект. Вирощується сегнетова сіль з водного розчину; декілька подібних сегнетової солі сегнето- і п'єзоелектриків отримують заміною водню на дейтерій, натрію на амоній і інші лужні метали.

П'єзомодуль сегнетової солі у 120 разів вищий за кварц, і тому в порівнянні з іншими п'єзоперетворювачами вихідна електрична напруга елементів з сегнетової солі під час прямого п'єзоефекта дуже велика. Треба зазначити, що саме з сегнетової солі раніше виготовлялися звукознімачі грамофонів, мікрофонів, телефонних трубок і багатьох інших подібних пристроях (наприклад, у слухових апаратах). Особливо широко застосування сегнетова сіль знаходила під час підвищеного попиту на електротехніку в повоєнні роки.

Однак виготовлені з сегнетової солі перетворювачі не можуть зберігатися у вологому місці, оскільки ця сіль з-за своєї гігроскопічності поступово розпливається. Температурний діапазон застосування п'єзоелементів з сегнетової солі низький. Тому сьогодні як технічний п'єзоелектрик сегнетова сіль вже втратила своє значення. На зміну їй прийшли інші п'єзоелектрики – з кращими властивостями.

**Етілендіамінтарtrat EDT ( $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8$ )**, представляє собою п'єзоелектричний кристал, порівняно легко вирощується в лабораторних умовах. Значення п'єзомодулей у нього вище, ніж у кварцу, і кристал має ряд зрізів з близьким до нуля значенням температурного коефіцієнту частоти п'єзореzonаторів і за низьких частот використовується у кристалічних фільтрах і стабілізованих генераторах.

Однак кристали EDT мають більш низьку механічну міцність і добротність, ніж кварц.

**Група KDP ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ )** – дигідрофосфату калію, калієвої солі ортофосфорної кислоти – складається з декількох сегнетоелектричних кристалів, із заміною водню на дейтерій, калію – на  $\text{NH}_3$  і лужні метали, а фосфору – на миш'як. Кристал KDP – це одноосний сегнетоелектрик з температурою Кюрі біля 120 К. За нормальної температури (біля 300 К) зсувний п'єзомодуль KDP  $d_{36} = 20$  пКл/Н, а коефіцієнт електромеханічного зв'язку  $k \approx 0,2$ .

Кристал ADP ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ) – одноосний антисегнетоелектрик з фазовим переходом за температури біля 150 К. За нормальної температури п'єзомодуль ADP  $d_{36} = 45$  пКл/Н, а коефіцієнт електромеханічного зв'язку  $k \approx 0,2$ . Кристали KDP, а також дейтерованого дигідрофосфату калію  $\text{KD}_2\text{PO}_4$  (DKDP) і дигідрофосфату амонію (ADP) вирощуються дуже великих розмірів з водних розчинів методом зниження температури розчину або методом рециркуляції розчинника. Вони характеризуються високою оптичною якістю на великих апертурах та стійкістю до лазерного випромінювання, рис. 3.7.

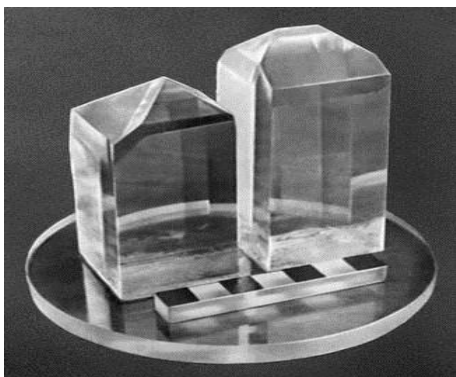


Рис. 3.7. Кристали KDP мають найнижчу з відомих кристалів концентрацію дислокацій

Десятиліттями раніше як KDP, так і ADP застосовувалися в п'єзоелектричних фільтрах і багатьох інших п'єзо електричних при-

строях, але нині їх замінює п'єзокераміка. Тому основне застосування KDP натеper – це електрооптика та нелінійна оптика.

**П'єзонапівпровідники** – це кристали, які мають одночасно напівпровідникові і п'єзоелектричні властивості. До них відносяться  $\text{Te}$ ,  $\text{Se}$ , напівпровідники типу  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$  ( $\text{CdS}$ ,  $\text{CdSe}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZnS}$ ), напівпровідники типу  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  ( $\text{GaAs}$ ,  $\text{GaN}$ ,  $\text{InSb}$ ) і ін. Найбільшими значеннями п'єзоелектричних модулів  $d_m$  володіють гексагональні кристали типу  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$  з піроелектричною структурою сфалерит, наприклад, кристал  $\text{CdS}$  має  $d_{33} = 10,3$  пКл/Н, а кристал  $\text{ZnO}$  характеризується модулем  $d_{33} = 10,6$  пКл/Н. Напівпровідники типу  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  мають переважно структуру вюрцит і меншу п'єзоактивність, наприклад, для кристала  $\text{GaAs}$  п'єзомодуль  $d_{14} = 2,7$  пКл/Н.

Плівки п'єзонапівпровідників широко застосовуються у п'єзоелектричних перетворювачах. Завдяки сильній електрон-фононній взаємодії п'єзонапівпровідники використовуються як підсилювачі (акустоелектричний ефект).

**Нітрид алюмінію  $\text{AlN}$  та оксид цинку  $\text{ZnO}$**  – важливі сучасні матеріали акустоелектроніки і п'єзоелектроніки. Обидва матеріали мають вюрцитну структуру, що складається з двох взаємопов'язаних гексагональних решіток. Матеріали полярні, але не сегнетоелектричні, і тому вони не можуть бути поляризованими зовнішнім електричним полем. З цієї причини вони, як правило, не використовуються в якості об'ємних п'єзоелектриків.

У тонких плівках нітриду алюмінію та оксиду цинку полярну структуру можна отримати під час процесу осадження плівки. Такі полярні плівки важливі для п'єзоелектричних приладів у мікроелектроніці та мікросистемах.

Хоча п'єзоелектричні модулі і коефіцієнти електромеханічного зв'язку невеликі ( $d_{33} = 5$  пКл/Н для  $\text{AlN}$  і  $12$  пКл/Н для  $\text{ZnO}$ ), для технічних застосувань дуже вигідна порівняно мала діелектрична проникність ( $\epsilon \sim 10$ ) та малі діелектричні втрати ( $\tan\delta \sim 10^{-3}$ ). Висока пружна жорсткість  $\text{AlN}$  робить його привабливим для багатьох електронних приладів. Розроблена технологія вирощування епітаксійних плівок  $\text{AlN}$  з високою механічною добротністю. Натеper ін-



тенсивно розвиваються вбудовані у мікросхеми фільтри на основі плівок AlN.

### 3.1.2. П'єзоелектрична кераміка

П'єзокераміка – найважливіший матеріал для сучасних п'єзоелектричних пристроїв. П'єзоелектричні властивості має будь-яка **сегнетоелектрична** кераміка. Історично першим застосуванням сегнетокераміки у п'єзотехніці було використання титанату барію  $\text{BaTiO}_3$  і його твердих розчинів  $(\text{Ba,Ca})\text{TiO}_3$  та  $(\text{Ba,Pb})\text{TiO}_3$  у якості п'єзоперетворювачів.

П'єзомодулі п'єзокераміки, що являє собою полярну текстуру із симетрією  $\infty t$ , характеризуються матрицею:

$$\begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{24} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}$$

де  $d_{33}$  – поздовжній п'єзомодуль,  $d_{32} = d_{31}$  – поперечний п'єзомодуль і  $d_{24} = d_{15}$  – зсувний п'єзомодуль текстури.

Значення п'єзомодулів залежить від хімічного складу і технології кераміки. Наприклад, для кераміки на основі  $\text{BaTiO}_3$  модуль  $d_{33} = (50 - 100)$  пКл/Н і коефіцієнт електромеханічного зв'язку  $k \approx (0,3-0,4)$ . Десятки перших композицій на основі кераміки цирконату-титанату свинцю  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  що позначається як PZT (російське позначення ЦТС) мали значно більший поздовжній модуль  $d_{33} = (70-300)$  пКл/Н підвищений коефіцієнт електромеханічного зв'язку  $k \approx (0,4-0,7)$ .

Натепер у техніці застосовуються дуже багато різних сегнетоелектричних твердих розчинів, але домінують п'єзокерамічні елементи, виготовлені з  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ . П'єзомодуль у них досягає значення  $d_{33} = 600$  пКл/Н, а коефіцієнт електромеханічного зв'язку – значення  $k_{33} = 0,75$ . Такі параметри були досягнуті за рахунок використання нової технології – композицій п'єзокераміки, виготовлений поблизу морфотропної межі.

Різноманітні види п'єзокераміки можна поділити на «м'які» ( $\epsilon = 2000 - 3000$ ,  $d_{33} = 400 - 600$ ,  $k_{33} = 0,7 - 0,75$ ,  $Q \approx 80$ ) і «жорсткі» ( $\epsilon \approx 1000$ ,  $d_{33} \approx 300$ ,  $k_{33} \approx 0,65$ ,  $Q > 1000$ ). Підвищена добротність  $Q$  потрібна для приладів, що працюють на основі п'єзоелектричного резонансу. Існування мобільних доменів у «м'якої» кераміці знижує добротність, але у «жорсткої» кераміки мобільність доменів знижена.

Взагалі у *несегнетоелектричних* п'єзоелектричних матеріалів, описаних у попередньому розділі, добротність значно вища, ніж  $Q$  п'єзосегнетоелектриків. Однак *ширина* резонансної смуги (що визначає максимальний вихід, чутливість і т.д.), пов'язана також і з коефіцієнтом зв'язку. Тому для приладів, яким потрібна певна ширина смуги, наприклад, для фільтрів, параметр ефективності визначається як  $Qk^2$ . У той же час несегнетоелектричні п'єзоелектричні матеріали з високою  $Q$  не мають високого коефіцієнта зв'язку. Тому необхідний компроміс, що забезпечується «жорсткою» п'єзокерамікою.

Відкриття морфотропного фазового переходу на межі ромбоєдричної і тетрагональної сегнетоелектричних фаз у твердих розчинах цирконату-титанату свинцю PZT ( $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ) було якісним стрибком у розвитку п'єзокерамічних матеріалів.

Поняття морфотропного фазового переходу зазвичай використовується для позначення структурного переходу в твердому розчині за зміною його складу. У деякій області концентрацій поблизу морфотропного фазового переходу, яка називається ***морфотропною межею***, співіснують обидві структури. Ширина цієї межі залежить від технологічних факторів і, наприклад, у кераміці PZT може мінятися від 0,5 до 15 мол. %.

Встановлено, що поблизу морфотропного фазового переходу *концентраційна залежність* діелектричної проникності і п'єзоелектричних параметрів мають яскраво виражений максимум. У поєднанні зі значно більш високою, ніж у титанату барію, сегнетоелектричною температурою Кюрі (у PZT вона перевищує  $350^\circ\text{C}$ ) дозволяє створити п'єзоелектричну кераміку з широким робочим інтервалом температур.

Максимум електромеханічної активності та максимумом діелектричної проникності в околі морфотропної фазовій межі

пов'язаний з більш високим ступенем доменних переорієнтації у процесі поляризації кераміки. Можливо також, що причиною підвищених п'єзоелектричних властивостей п'єзокераміки пояснюється зменшенням спонтанної деформації елементарної комірки біля цієї межі. Встановлено також, що ромбоєдрична і тетрагональна фази на  $(x, T)$ -діаграмі  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  розділені вузькою областю проміжних моноклінних фаз, рис. 3.8.

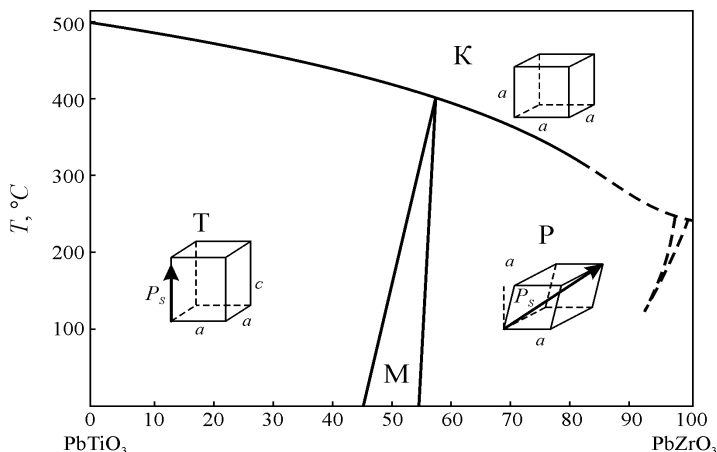


Рис. 3.8. Фазова діаграма систем твердих розчинів  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ :  
К – кубічна фаза, Т – тетрагональна, Р – ромбоєдрична, М – моноклінна

У цьому зв'язку великі величини електромеханічного відгуку п'єзокераміки з морфотропною межею зв'язуються з тим, що наявність однієї або кількох проміжних моноклінних фаз між ромбоєдричною і тетрагональною фазами полегшує поворот вектора поляризованості в електричному полі у процесі поляризації кераміки. На рис. 3.9 показано, що максимальні значення п'єзомодулів спостерігаються саме в околі морфотропної межі.

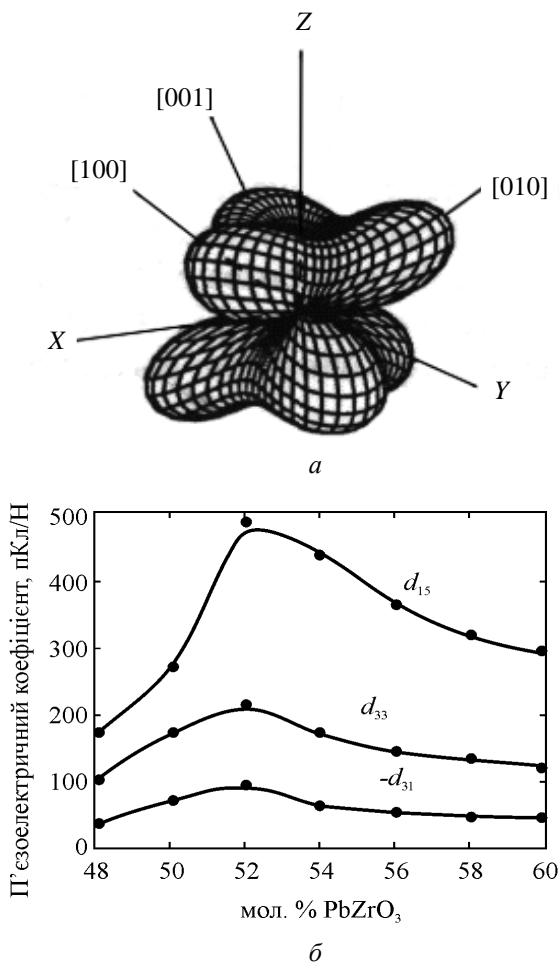


Рис. 3.9. П'єзомодулі PZT поблизу морфотропної межі (а) і просторове розподілення п'єзоактивності (б)

Довгий час тверді розчини системи PZT, розташовані поблизу морфотропної межі, були основою більшості складів п'єзокераміки різного призначення. Потім, для отримання потрібних для конкретних застосувань п'єзоелементів, хімічний склад системи PZT модифікували *монооксидами* різних металів, тобто почали створювались багатокомпонентні системи, рис. 3.10.

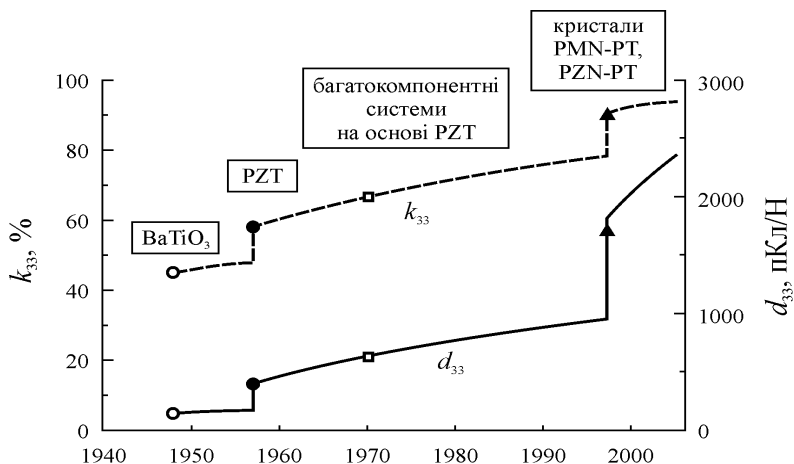


Рис. 3.10. Ретроспектива розвитку п'єзоелектричних матеріалів на основі оксидних сегнетоелектриків (за І.П. Расвським)

У бінарні тверді розчини  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  почали вводити в якості третього компоненту свинцеві *потрійні оксиди* сімейства перовскіту; нарешті почалася розробка п'єзокераміки на основі чотирьох- і п'ятикомпонентних систем твердих розчинів з обов'язковою участю PZT. Одна з таких сполук – модифікований лантаном цирконат-титанату свинцю  $(\text{Pb},\text{La})(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$  (LPZT) зберігає позицію провідного матеріалу для п'єзо-актюаторів.

У результаті багаторічних досліджень в цих композиціях вдалося значно підвищити значення як п'єзомодуля (до значення  $d_{33} = 700\text{--}1000$  пКл/Н), так і коефіцієнта електромеханічного зв'язку (до значення  $k = 0,65\text{--}0,75$ ).

Сучасні тенденції розвитку п'єзоелектричного матеріалознавства теж пов'язані з пошуком інших систем твердих розчинів, в яких є морфотропна межа. Зокрема, високі значення коефіцієнта електромеханічного зв'язку та п'єзоелектричних модулів були виявлені у бінарних твердих розчинів  $\text{PbB}^{3+}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3\text{--PbTiO}_3$  ( $\text{B}^{3+} = \text{Sc}, \text{Yb}, \text{Lu}$ ). На початку 2000-х років на основі твердих розчинів  $\text{BiB}^{3+}\text{O}_3\text{--PbTiO}_3$  ( $\text{B}^{3+} = \text{Fe}, \text{Sc}, \text{In}$ ) були розроблені високо-температурні сегнето-п'єзокерамічні матеріали із значними

п'єзовластивостями, що мають сегнетоелектричну точку Кюрі 450 – 500 °С.

У зв'язку з токсичністю сполук свинцю протягом багатьох років ведеться пошук безсвинцевої п'єзокераміки. Основними базовими системами для безсвинцевих матеріалів є тверді розчини на основі оксидів зі структурою типу перовскіту –  $\text{BaTiO}_3$ ,  $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$ ,  $\text{NaNbO}_3$ , а також з шаруватою перовскітоподібною структурою –  $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ . В останні роки на основі багатокомпонентних твердих розчинів  $(\text{Na},\text{K},\text{Li})(\text{Nb},\text{Ta},\text{Sb})\text{O}_3$  синтезована кераміка, параметри якої можна порівняти з властивостями п'єзокераміки системи PZT: п'єзомодуль  $d_{33} = 150 - 400$  пКл/Н.

Безпосередньо після синтезу сегнетоелектрична кераміка зазвичай не має п'єзоефекту через неупорядкованість її доменної структури. Тому таку кераміку поляризують, нагріваючи її в сильному електричному полі. Оскільки коерцитивне поле сегнетоелектриків знижується з підвищенням температури, то домени (з однаково спрямованою спонтанною поляризацією) у нагрітому стані легко орієнтуються в електричному полі і після охолодження п'єзокераміки утворюють текстуру впорядкованих доменів, що зберігається протягом багатьох років.

Виробництво керамічних п'єзоелементів починається з підготовки порошоків оксидів металів дуже високої чистоти (для PZT – оксиду свинцю, оксиду цирконію, оксиду титану тощо). Порошок подрібнюється до необхідного стану і ретельно перемішуються в строго визначеної хімічної пропорції. У процесі синтезу (прожарювання), що проходить за умов досить високій температурі, компоненти отриманої суміші вступають у твердофазну реакцію один з одним, утворюючи порошок PZT, кожне зерно якого за хімічним складом вже близьке до необхідної композиції. Однак на цій стадії технології цей порошок ще не має необхідної кристалічної структури.

Наступний технологічний етап – це змішування синтезованого порошку з твердими або рідкими органічними зв'язувальними компонентами (які повинні бути випалені у процесі подальшого випалу) і формування з отриманої суміші майбутнього п'єзоелементу.

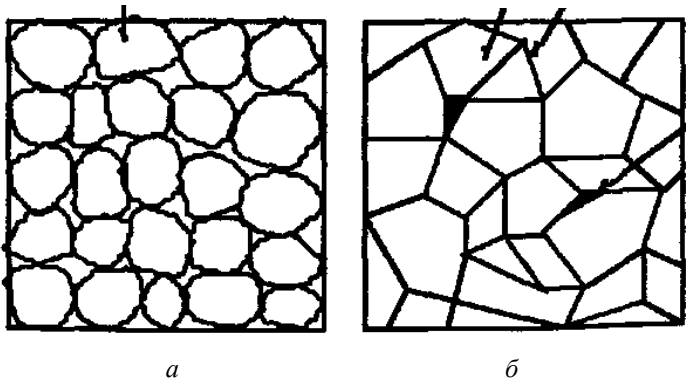
Для цього розроблено декілька методів: пресування порошку зі зв'язками за допомогою гідравлічного преса, лиття (залівка в'язких рідин у спеціальні форми і їх затвердіння), видавлювання через спеціальну форму або прокат через пару круглих валів для отри-

мання тонких листів, а також стрічкове лиття (нанесення в'язких складів на гладку рухому стрічку).

Після цього сформована структура поміщається в піч для випалу, котрий проводиться під температурним контролем. У результаті цієї процедури всі органічні сполучні компоненти з майбутнього п'єзоелементу випалюються, а його розміри зменшуються приблизно на 15%. У процесі випалу матеріал нагрівається до температури червоного окрасу і підтримується в цьому стані певний час, званий періодом витримки, під час якого відбуваються остаточні хімічні реакції. Після охолодження матеріалу кристалічна структура вважається сформованою. У залежності від типу матеріалу повний час температурної обробки може становити близько 24 годин.

Далі на деякі поверхні отриманої деталі необхідно нанести контактні електроди. Це можна зробити декількома методами. Найбільш поширеними способами є: трафаретний друк за допомогою суміші срібла і скла з повторним випаленням, нанесення покриття хімічним методом у спеціальних реакторах а також запилення – обробка парами металів в умовах низького вакууму.

Кераміка більш як на 95% складається з кристалітів – кристалічних частинок кераміки, рис. 3.11. Вони можуть розглядатися як сукупність електричних доменів, в яких спонтанна поляризація направлена однаково. У деяких матеріалах ці домени орієнтовані вздовж осей кристалітів, і тому такі структури мають досить високу



*Рис. 3.11. Схематична діаграма процесу синтезу кераміки:  
а – гранули після пресування, б – кристаліти після синтезу*

чутливість до механічної напруги. Однак у більшості п'єзоматеріалів домени орієнтовані довільним чином, і для того, щоб такі структури проявили свої п'єзоелектричні властивості, їх необхідно попередньо поляризувати.

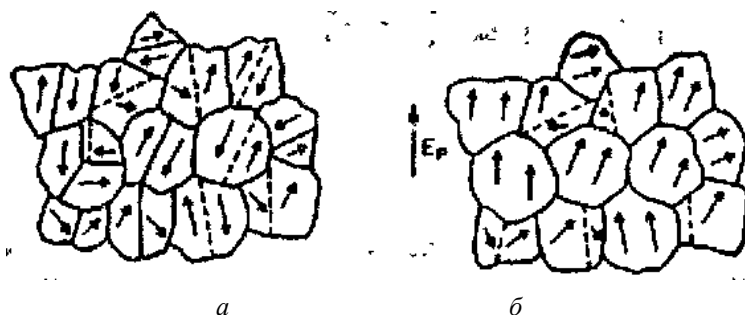


Рис. 3.12. Ілюстрація процесу поляризації кераміки:  
а – неполяризована кераміка, б – домени після поляризації

Кожне керамічне зерно (кристаліт) містить ряд доменів – хаотично орієнтованих ділянок, (рис. 3.12, а) так що спочатку сумарна поляризація дорівнює нулю. Після процесу поляризації більшість областей орієнтовані вздовж напрямку прикладеного поля, рис. рис. 3.12, б. Хоча кількість неупорядкованих доменів значна, все ж таки залишкова поляризація відмінна від нуля, і забезпечує п'єзоелектричну активність.

Існують декілька технологій поляризації. Найбільш часто застосовується *термічна поляризація*, яка застосовується не тільки до кераміки, але також і до полідоменних кристалів, і до полімерів. Термічна поляризація складається з наступних етапів:

1. Вихідний матеріал (кристал, кераміка або полімерна плівка), в якому домени (у полімері – диполі) мають довільну орієнтацію (рис. 3.12, а), повільно нагрівається до температури, яка не перевищує сегнетоелектричну точку Кюрі. Деякі типи матеріалів (наприклад, плівки з полівініліденфториду, PVDF) попередньо необхідно привести у напружений стан. Висока температура призводить до збудження полярних областей, що допомагає порівняно легко їх переорієнтувати у необхідному напрямку.



2. Нагріті матеріали поміщаються в сильне електричне поле  $E$ , у якому домени шикуються уздовж силових ліній. При цьому, однак, не відбувається їх повної орієнтації, і частина доменів відхиляються від напрямку поля. Тим не менш, досягається статистично переважна однакова орієнтація доменів.

3. Матеріал охолоджується в умовах одночасного впливу на нього електричного поля.

4. Після охолодження матеріалу до необхідної температури, електричне поле вимикається, і процес термічної поляризації вважається закінченим. Поки поляризований матеріал знаходиться за температури, нижчої температури Кюрі, він зберігає свої поляризаційні властивості і демонструє п'єзоефект. Домени (у полімері – диполі) самі підтримують паралельну орієнтацію, досягнути за високої температури в електричному полі, рис. 3.12, б).

Стабільність поляризованого стану забезпечується за рахунок дії коерцитивної сили доменів. У деяких п'єзоматеріалах з плином часу відбувається зменшення поляризації. Для зниження цього ефекту в основний матеріал вводяться додаткові добавки, мета яких полягає у закріпленні доменів в певному положенні.

Після термічної поляризації п'єзокераміка, кристали і п'єзополімери стають постійно поляризованими, але електрично зарядженими вони залишаються тільки порівняно короткий проміжок часу. Це пояснюється тим, що у навколишньому середовищі знаходиться багато заряджених іонів, а також достатня кількість вільних носіїв зарядів міститься всередині самого матеріалу. Ці заряди можуть переміщатися під дією електричного поля, і вільні заряди, наближаючись до відповідних кінців доменів, екранують і нейтралізують їх. Тож невдовзі поляризований п'єзоматеріал стає електрично розрядженим і утримується в цьому стані протягом усього часу, поки знаходиться в стаціонарних умовах.

Однак коли до *поляризованого* п'єзоматеріалу прикладається механічне напруження, то стан рівноваги порушується, і на поверхні п'єзоелектрика індукується електричний заряд. Але, якщо механічне напруження буде підтримуватися незмінною деякий час, то ці зовнішні заряди у п'єзоматеріалі знову нейтралізуються за рахунок внутрішніх витоку. Таким чином, можна зробити висновок, що, наприклад, п'єзоелектричні сенсори є чутливими тільки до *змін* те-

нзовпливів, а не до їх постійного рівня. Іншими словами, п'єзоелектричні датчики – це пристрої динамічного, а не постійного впливу.

Останніми операціями під час виготовлення п'єзоелементів є надання їм необхідної форми і чистова обробка, які включають себе обрізку, механічну обробку і шліфування. Після закінчення останніх процедур обробки чутливий п'єзоелемент монтується у відповідний виріб, де його електроди з'єднуються з електричними висновками та іншими електронними компонентами.

### 3.1.3. Полімерні п'єзоелектричні плівки

Значний п'єзоелектричний ефект спостерігається у плівках типу PVDF (полівініліденфториду та ін. подібні полімери). На їх основі вже десятиліття випускаються мініатюрні гучномовці і навушники. PVDF – це напівкристалічний полімер, ступінь кристалізації якого становить біля 50 %. Подібно до інших напівкристалічних полімерів PVDF представляє собою шарувату структуру з аморфними зонами. Його хімічна формула складається з повторюваних ланок:  $-\text{CF}_2-\text{CH}_2-\text{CF}_2-\text{CH}_2-$ , рис. 3.13.

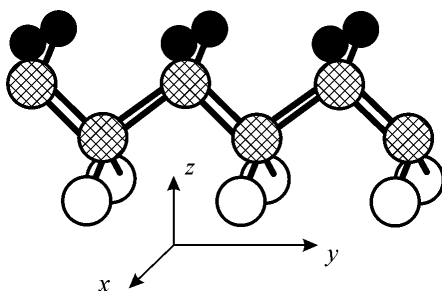


Рис. 3.13. Молекулярна структура полівініліденфториду (PVDF): чорні кульки – водень, білі кульки – фтор, штриховані кулі – вуглець

Молекулярна вага PVDF дорівнює близько  $10^5$ , що відповідає близько 2000 ланкам. Плівка є практично прозорою у видимому і ближньому ІЧ (інфрачервоному) діапазонах, але поглинає випромінювання далекої ІЧ області електромагнітного спектра. Для прояву полярних властивостей (піро- і п'єзоелектрики) плівку PVDF необ-

хідно піддати розтягуванню в одному або відразу у двох напрямках – так, щоб її розміри збільшилися у декілька разів.

Для полімерів основним методом зовнішньої поляризації є метод коронного електричного розряду. Напруженість поля такого розряду сягає декілька мільйонів вольт на сантиметр товщини плівки, і його дія подовжується 40–50 секунд. Це досить простий спосіб поляризації, який може проводитися за кімнатної температури.

Коефіцієнти пружності (такі як модуль Юнга) визначаються величиною розтягування. Наприклад, якщо плівка була розтягнута за температури 140 °С до співвідношення 4:1, то її модуль Юнга дорівнює 2,1 ГПа, а якщо до співвідношення 7:1, то модуль становить 4,1 ГПа. Питомий опір плівки залежить від величини її відносного подовження. Наприклад, в умовах невеликого подовження питомий опір дорівнює  $6 \cdot 10^{15}$  Ом·см, в той час як за ступені розтягування 7:1 опір підвищується до  $2 \cdot 10^{16}$  Ом·см.

Хоча п'єзоелектричні коефіцієнти плівки з PVDF і не такі високі, як у деяких інших п'єзоматеріалів, наприклад, у BaTiO<sub>3</sub> і PZT, вони мають унікальну властивість зберігати поляризацію навіть в умовах впливу на них дуже сильних змінних електричних полів. Це означає, що, незважаючи на те, що значення п'єзомодуля  $d_{31}$  плівки з PVDF майже у 10 разів менше, ніж у PZT, її максимальна деформація може бути на порядок більше, ніж у того ж PZT, оскільки для PVDF гранично допустима величина електричного поля у 100 разів перевищує аналогічну характеристику для PZT. До того ж плівки типу PVDF характеризуються дуже хорошою часовою стабільністю: в умовах зберігання за температури 60 °С вони втрачають за шість місяців тільки близько 2 % п'єзочутливості. Тому поляризовані сегнетоелектричні полімери – п'єзоелектрики PVDF (CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>) і їх сополімери з вініловими фторидами (PVDF/TrFE) – знайшли застосування там, де перевагою є простота виробництва плівки великої площі і малої товщини.

Іншою перевагою п'єзоплівки над п'єзокерамікою є їх **низький акустичний імпеданс**, який за значенням близький до води, до людських тканин і інших органічних матеріалів. Акустичний імпеданс (англ. *impedance*) – це комплексний опір, являє собою відношення амплітуд звукового тиску до об'ємної швидкості коливань. Таке поняття вводиться для характеристики коливань акустичних систем – випромінювачів чи приймачів звуку. Акустичний опір в СІ

вимірюється як  $\text{Па} \cdot \text{с}/\text{м}^3$  (у літературі ця одиниця іноді називається «акустичний Ом»). У випромінюючих системах від акустичного опору залежать потужність випромінювання, ККД та ін. Для приймачів звуку значення акустичного опору визначає умови узгодження із середовищем.

Наприклад, акустичний імпеданс п'єзоплівки відрізняється від імпедансу води тільки у 2,6 разів, у той час як для п'єзокераміки він, як правило, в 11 разів більше. Близькі значення імпедансів дозволяють здійснювати більш ефективну передачу акустичних сигналів у воді і біотканинах.

П'єзоелектричні плівки характеризуються унікальними властивостями:

- Широким частотним діапазоном:  $0,001\text{--}10^9$  Гц;
- Великим динамічним діапазоном тиску: від мкТорр до Мбар;
- Низьким акустичним імпедансом, близьким до води, до людських тканин і до клейових складів;
- Високої пружною піддатливістю;
- Високою вихідною напругою: в 10 разів вище, ніж у п'єзокераміки за умови однакових прикладених сил;
- Високою електричною міцністю діелектрика: витримують електричні поля до 7 В/мкм (коли більшість п'єзокерамічних матеріалів втрачають поляризацію або пробиваються);
- Високою механічною міцністю і ударостійкістю;
- Високої стійкістю до вологості (влагопоглинання менш як 0,02%), стійкістю до більшості хімічних реактивів, окислювачів, до потужного ультрафіолетового і ядерного випромінювання;
- З плівок PVDF можна отримувати структури довільної форми;
- Плівки PVDF можна з'єднувати звичайними клеями.

Нові сополімери з PVDF, розроблені в останні роки, знайшли широку сферу застосування у п'єзоелектричних полімерних датчиках. Такі сополімери використовуються за більш високих температур (до  $135^\circ\text{C}$ ), і з них можна отримувати нові форми датчиків, наприклад, циліндричні і напівсферичні. З них можна виготовляти сенсори, товщина яких перевищує граничні значення для пристроїв на основі PVDF плівок: наприклад, кремнієві датчики з ультратовстим (200 А) покриттям і гідролокатори з формою циліндру, товщи-

на стінок якого перевищує 1200 мкм. П'єзоелектричні кабелі також реалізують із застосуванням сополімерів на основі PVDF.

На відміну від п'єзокерамічних перетворювачів датчики на основі п'єзоелектричних плівок мають більш широкі динамічний та частотний діапазони. Широка смуга частот (практично від 0 до 2 ГГц) і низька добротність можуть бути пояснені еластичністю, властивою полімерам. У випромінювачів звукових сигналів полімерний п'єзоелемент, зафіксований на двох кінцях, вібрує на частоті, яка визначається п'єзомодулем  $d_{31}$  та розміром активного елемента. Такі датчики знайшли широке застосування в ультразвуковій техніці, що працює на частотах до 50 кГц.

Якщо полімерні п'єзоелементи використовуються в ультразвукових випромінювачах (частота понад 500 кГц), то їх частота визначається коефіцієнтом  $d_{33}$ . Максимальний коефіцієнт передачі досягається на частоті *резонансу по товщині*. Наприклад, основний (напівхвильовий) резонанс плівкового п'єзоелектричного сенсора товщиною біля 30 мкм настає на частоті порядку 40 МГц. Частота резонансу завжди залежить від товщини плівки: вона змінюється від одиниць мегагерц для товстих плівок ( $> 1000$  мкм) і до близько до 100 МГц для тонких плівок (порядку одного мкм).

Застосування п'єзоелементів на п'єзоелектричних плівках має ряд обмежень. Такі плівки мають досить слабкий коефіцієнт електро-механічного зв'язку в порівнянні з п'єзокерамічними сенсорами, особливо на частоті резонансу і на низьких частотах. Плівки із сополімерів можуть використовуватися і зберігатися за температур, що не перевищують 135 °С, але плівки з PVDF рекомендується використовувати тільки до температур 100 °С. Як тільки на плівку нанесені електроди, отриманий сенсор стає чутливим до електромагнітного випромінювання. Для захисту пристроїв від височастотних електромагнітних завад та від радіочастотних шумів необхідно застосовувати методи екранування.

Узагальнюючи, можна сказати, що п'єзоелектричні плівки мають низьку густину, відмінну чутливість і механічну міцність. Пружна деформація п'єзоплівки у 10 разів перевищує аналогічну характеристику кераміки. П'єзоелектричні полімери можуть безпосередньо прикріплюватися до тонкоплівкових структур, не заважаючи їх механічному переміщенню. Тому п'єзоплівки рекомендуються для застосування у сенсорах деформації, що повинні мати високу

чутливість у широкому частотному діапазоні. Низький акустичний імпеданс полімерів дозволяє виготовляти такі перетворювачі, які ефективно передають енергію в широкій смузі частот у повітрі і інших газах.

### **3.1.4. Неорганічні п'єзоелектричні плівки**

У мініатюрних *напівпровідникових сенсорах* п'єзоелектричний ефект являється основним засобом перетворення механічної деформації в електричні сигнали і навпаки. Однак цей ефект застосовується тільки для перетворення змінних входних сигналів і не годиться для стаціонарних і повільно мінливих зовнішніх впливів.

Оскільки кремній сам по собі не має п'єзоелектричних властивостей, п'єзоприладам на його основі їх надають за допомогою нанесення на кремній кристалічних шарів п'єзоматеріалів. Для цієї мети найчастіше використовуються такі матеріали: оксид цинку (ZnO), нітрид алюмінію (AlN) і цирконат-титанат свинцю (PZT =  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ ). Для побудови звичайних п'єзоелектричних сенсорів, в основному, застосовуються ті ж матеріали.

**Оксид цинку** має не тільки п'єзоелектричні властивості, він також є і піроелектриком. Оксид цинку часто використовується для побудови ультразвукових акустичних елементів, пристроїв на поверхневих акустичних хвилях (ПАХ), мікроваг і т.д. Основною перевагою оксиду цинку є простота технології. Плівки ZnO часто наносяться на кремній методом напилування.

**Нітрид алюмінію** вважається відмінним п'єзоелектричним матеріалом, дякуючи високій акустичній провідності і стійкості як до вологості, так і до високої температури. Його п'єзоелектричний коефіцієнт трохи нижчий, ніж у оксиду цинку, але вищий, ніж у інших тонкоплівкових п'єзоматеріалів, за винятком п'єзокераміки. Акустичні властивості нітриду алюмінію дозволяють використовувати його в гігагерцовому частотному діапазоні. Тонкі плівки з AlN зазвичай виготовляються за технології хімічного осадження з газової фази або методом реактивної епітаксії. Недоліком цих способів є висока температура нагрівання підкладки (до 1300 °C).

**Тонкі плівки з PZT** мають набагато більший п'єзоелектричний коефіцієнт, ніж AlN і ZnO, що робить їх перспективними для використання в сенсорах. Для формування п'єзоелектричних шарів з PZT існує велика кількість методів, серед яких можна назвати електропроменеве розпорошення, радіочастотне напилювання, іонне осадження, епітаксійне вирощування, магнетронне напилювання, лазерне розпорошення і золь-гелева технологія.

### ***3.1.5. Електрострикційні матеріали (релаксатори)***

Об'єднання п'єзоелектричної кераміки й полімерів для формування композитів використовує м'якість полімерної фази в порівнянні з жорсткістю п'єзокераміки. У композиті відповідної геометрії п'єзовідгук посилюється.

Класифікація композитів за симетрією та теоретичний розгляд ефектів у композитних матеріалах поданий далі у розділі 4.5. Серед п'єзоелектричних композитів найбільш широко використовуються так звані 3-1 композити – керамічні стрижні, поляризовані за довжиною і вміщені у полімерну матрицю. На додаток до впливу передачі напруги від м'якого полімеру до жорсткої кераміки, полімерна матриця має перевагу в скороченні перехресних перешкод між елементами. Крім того, композит сприяє значному зменшенню акустичного імпедансу.

Акустичний імпеданс п'єзоматеріалу є важливим параметром під час оцінки поширення акустичних хвиль через інтерфейси між різними середовищами. За аналогією з електричним опором, передачі акустичної енергії з одного середовища в інше максимальна тоді, коли співпадає їх акустичний імпеданс. Чим більше різниця між акустичними імпедансами, тим більше буде частка акустичні хвилі, які віддзеркалюються на в інтерфейсі.

Акустичний імпеданс особливо важливий для таких п'єзоелектричних пристроїв, як ультразвукові датчики та випромінювачі для роботи у повітрі та рідині. Використання п'єзокерамічно-полімерних композитів дає змогу поліпшити узгодження імпедансів п'єзоелемента і середовища.

Композити знаходять застосування в ультразвукової медичної томографії і в гідрофонах. Коефіцієнт ефективності гідрофону збільшується на два порядки у порівнянні із складовими композиту.

Важливі приклади застосування п'єзокомпозитів розглядаються у підрозділах 3.2.6 та 4.5.

### 3.1.6. Релаксорні матеріали (релаксори)

Релаксорні матеріали вигідно відрізняються від звичайних сегнетоелектричних п'єзоматеріалів відсутністю гістерезису в залежності деформація-електричне поле. Релаксори – це сегнетоелектрики із невпорядкованою структурою, що характеризуються розмитим температурним максимумом  $\epsilon(T)$  в околі фазового переходу. Сегнетоелектрики з розмитим фазовим переходом (завдяки флуктуації у складі) були відомі і раніше – вони були просто твердими розчинами з неоднорідним розподілом структурних іонів і не мали значних особливостей (наприклад, такими є тверді розчини  $\text{Ba}(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_3$  або  $\text{Ba}(\text{Ti},\text{Zr})\text{O}_3$ ).

Однак у деяких сегнетоелектричних композиціях спостерігається винятковий випадок розмитого фазового переходу, названий **релаксорним**. Розмитість  $\epsilon(T)$  у релаксорах зумовлена не випадковим розподілом структурних компонентів, а фундаментальними властивостями структури. Відмінною рисою релаксорів є надзвичайне «пом'якшення» діелектричних, оптичних і пружних властивостей в широкому діапазоні температур (інші сегнетоелектрики мають такі особливості тільки у вузькому температурному інтервалі в околі точки Кюрі).

Релаксорні сегнетоелектрики (релаксори) характеризуються дуже високою діелектричною проникністю ( $\epsilon = 10^4\text{--}10^5$ ). Відповідно, релаксори демонструють унікальні технічні характеристики і перспективні для застосування у багатьох електронних пристроях, перш за все як конденсаторні матеріали, тому що їх велике значення  $\epsilon$  зберігається у значному температурному діапазоні. Релаксори характеризуються також видатними електромеханічними, електрооптичними та акустооптичними параметрами.

Відомо, що і піроелектричний, і п'єзоелектричний ефекти діелектриків *пропорційні значенню їх  $\epsilon$* . У релаксорах ці ефекти виникають під дією прикладеного зовні поля. Це визначає, що як піро-, так і п'єзоелектричний ефекти у релаксорів не власними, а індуковані зовнішнім електричним полем. Індукований ефект може бути та-



ким, що він перевищує електромеханічні ефекти звичайних п'єзоелектриках і тому релаксорні електромеханічні приводи перспективні (і вже використовуються) у мікропозиціонерах, мініатюрних ультразвукових моторах, для адаптивних механічних заслінок в мікротехнологіях, тощо.

Перевагою релаксорних сегнетоелектричних матеріалів є те, що вони **безгістерезисні**, а саме такі електромеханічні приводи і необхідні у мікромеханіці (мікро-драйвери), в тому числі і в діапазоні НВЧ – для мікромеханічного керування параметрами фільтрів і фазообертачів.

Важливим параметром більшості згаданих електронних пристроїв є їх *швидкодія*. Оскільки основні параметри піро-, п'єзо- та оптичних релаксорних перетворювачів залежать від значення  $\epsilon$ , то вочевидь, що швидкість реагування релаксованого пристрою визначається частотною дисперсією діелектричної проникності, тобто характеристикою  $\epsilon(\nu)$ . Оцінка обмежень у швидкості роботи релаксорних електронних пристроїв на основі вивчення частотної дисперсії  $\epsilon$  релаксорів показала їх спроможність реагувати в об'ємних пристроях до частоти порядку мегагерцу, а у плівках – до десятків мегагерц. Це визначається тим, що релаксорна поведінка неупорядкованих сегнетоелектриків зумовлена тим, що домінуючий внесок у діелектричну проникність релаксорів пов'язаний із електромеханічним зв'язком полярних кластерів у таких матеріалах.

Класичний піроефект можливий тільки у 10 класах полярних кристалів, що мають полярну вісь (піроелектричних класах). У релаксорах – центросиметричних діелектриках – спонтанної поляризації нема. Однак, за умови доданого ззовні електричного поля (так званого поля зміщення,  $E_b$ ) релаксор набуває індуковану поляризацію  $P_i$ , яка може бути дуже великою у разі великого значення  $\epsilon$ :  $P_i \approx \epsilon_0 \epsilon E_b$ . Ця поляризація *створює у діелектрику полярну вісь*, і, таким чином, під впливом поля  $E_b$  нейтральний діелектрик набуває властивості «полярного»: він здатний створювати як піро-, так і п'єзоефект – вони індуковані електричним полем.

На рис. 3.14 порівнюється індукована поляризація відомого парелектрика  $(\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})\text{TiO}_3$  що має досить велику проникність  $\epsilon \sim 4000$  (звичайно він позначається як BST) і поляризація одного з найбільш вивчених релаксорів  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ , який позначається

як PMN. Видно, що індукована поляризація у PMN у декілька разів перевершує таку ж поляризацію у BST.

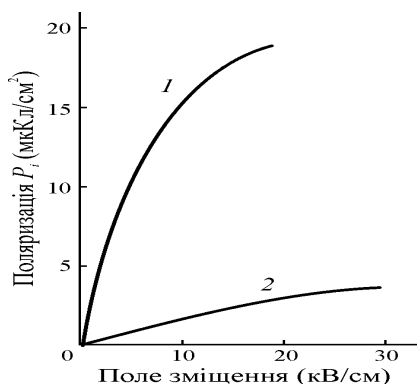


Рис. 3.14. Електрично індукована поляризація  $P_i$ :  
1 – у релаксорі PMN; 2 – у параелектрику BST.

Треба зазначити, що у релаксорах значення індукованої поляризації  $P_i$  суттєво змінюється із температурою, як то показано на рис. 3.15. Саме ця зміна  $P_i(T)$  і забезпечує штучний *електроіндукований пірокоефіцієнт*:  $\gamma_b = \partial P_i / \partial T$ .

**Електромеханічні властивості** релаксорів вказують на їх «гігантську» електрострикцію, тобто на квадратичну залежність деформації релаксора  $x$  від прикладеного до нього електричного поля  $E$ :

$$x = RE^2,$$

де  $R$  – коефіцієнт електрострикції, що суттєво залежить від діелектричної проникності:  $R \sim \epsilon^2$ . Зазвичай у кристалічних діелектриках, в яких значення  $\epsilon = 4\text{--}10$ , електрострикція дуже мала, але у релаксорів значення  $\epsilon$  у тисячі разів більше, і тому електрострикція в них більша у мільйони разів, що й виправдує термін «гігантська».

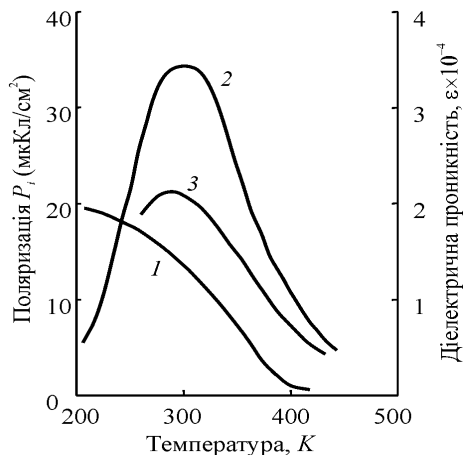


Рис. 3.15. Температурна залежність  $\epsilon$  та  $P_i$  релаксора PMN отримана з піроелектричних досліджень: 1 –  $P_i$  у полі зміщення  $E_b = 10$  кВ/см; 2 – діелектрична проникність  $\epsilon$  у разі  $E_b = 0$ ; 3 – діелектрична проникність  $\epsilon_b$  у разі  $E_b = 10$  кВ/см

Електрострикція зовні нагадує п'єзоелектричний ефект. Однак «класичний» п'єзоэффект можливий тільки у 20 класів полярних або полярно-нейтральних кристалів (п'єзоелектричних класів). За відсутності зовнішнього електричного поля зміщення релаксори не мають п'єзоелектричного ефекту – лінійної залежності електричної поляризації  $P_i$  діелектрика від зовнішніх механічних напружень  $X$ .

Рівняння прямого п'єзоэффекту:  $P = dX$ , де  $d$  – п'єзомодуль, але електрострикція нагадує **обернений п'єзоэффект**. Цей електромеханічний ефект визначає, що деформація п'єзоелектрика  $x$  прямо пропорційна зовнішньому електричному полю:  $x = dE$ . Хоча **обернений п'єзоэффект**, що описується цією формулою, є подібним до електрострикції, але він *лінійний по полю*, у той час як електрострикція – *ефект квадратичний*. В цих умовах п'єзоэффект можливий тільки у нецентросиметричних діелектриках, тоді як електрострикція – ефект універсальний для всіх діелектриків.

Тим не менш, обидва ефекти споріднені, оскільки на основі електрострикції можна описати електроіндукований п'єзоефект. Електрострикція не залежить від знака поля, отже – деформація  $x$  у залежності від поля  $E$  характеризується параболою. Така залежність спостерігається як у разі параелектрика (крива 1, поле зміщення  $E_{b,p}$ ), так і у разі релаксора (крива 2, поле зміщення  $E_{b,r}$  на рис. 3.16).

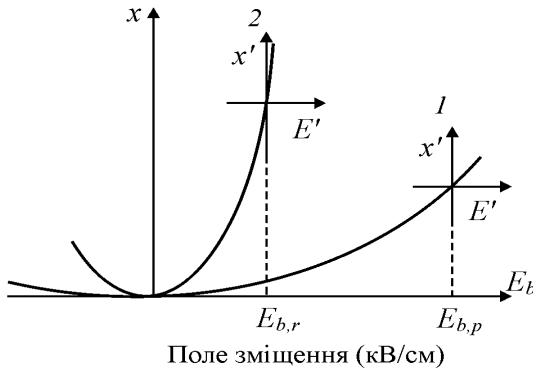


Рис. 3.16. Електрострикція в діелектриках з високою проникністю у разі поля зміщення виглядає як п'єзоелектричний ефект ( $x' \sim E'$ );  $E_{b,r} < E_{b,p}$

Використовуються відносно великі поля зміщення  $E_b$  (значно більші за змінне електричне поле  $E'$ ). У результаті, псевдолінійний індукований «п'єзоелектричний ефект» можна трактувати як «лінеаризовану електрострикцію», як то показано у додатковій системі координат  $x' - E'$ , рис. 3.16. Отже, штучний п'єзоефект у релаксорах виникає під дією зовнішнього поля  $E_b$ , при чому ефективний п'єзомодуль  $d$  можна обчислити за формулою:

$$d = 2Q\epsilon_0^2\epsilon^2 E_b,$$

де  $Q$  – параметр матеріалу, що характеризує електрострикцію і  $\epsilon_0$  – електрична константа.

У параелектриках поперечна компонента електроіндукованого п'єзомодуля  $d_{31}$  на два порядки менша ніж електроіндукований

п'єзомодуль  $d_{33}$  у релаксорі. Це означає, по-перше, що, ефективний п'єзомодуль дійсно пропорційний квадрату діелектричної проникності діелектрика. По-друге, отриманий ефективний п'єзомодуль в релаксорах може значно перевершувати значення п'єзомодуля найкращих зразків сучасної п'єзокераміки, на основі звичайних сегнетоелектричних матеріалів типу PZT (ЦТС), рис. 3.17. Рекордне значення деформації в електричному полі демонструє релаксорний кристал складу  $\text{PbZn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3 - 4,5\% \text{ PbTiO}_3$  (PZN – 4,5 % PT). Деформація у ньому в 10 разів перевершує деформацію сегнетоп'єзокераміки PZT-8 і на відміну від останньої практично не дає гістерезису. Але використання індукованого п'єзоєфекту у релаксорах потребує прикладання до них зовнішнього поля (зміщення).

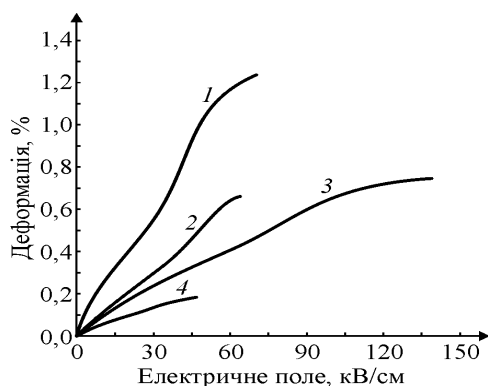


Рис. 3.17. Електрострикція у релаксорах: 1 – кристал PZN – 4,5 % PT; 2 – кристал PZN; 3 – кристал PMN – 24 % PT; 4 – сегнетоп'єзокераміка PZT-8

Необхідно зауважити, що електроіндукований п'єзоелектричний ефект виникає відразу ж після прикладення поля зміщення і зникає відразу ж після вимикання цього поля, тобто це – **керований п'єзоєфект**, описаний у розділі 1.3.5. Швидкість керування залежить від інерційності поляризації релаксорів, яка визначається діелектричним спектром цих матеріалів.

Технічну привабливість релаксорів забезпечує саме механізм переорієнтації полярних кластерів, який призводить до значення  $\epsilon \approx 40\,000$ , тому що з цим механізмом поляризації пов'язаний реко-

рдно великі піроефект, електричнокерований п'єзоефект та гігантська електрострикція. Мікрохвильова спектроскопія дозволяє визначити частотні обмеження технічного застосування релаксорів в електронних пристроях.

Від актюаторів, виготовлених з релаксорних матеріалів, що повинні швидко забезпечувати кероване електричним полем механічне зміщення, не можна очікувати дуже високої швидкодії. Вона обмежена геометричними розмірами актюатора (тобто його механічною інерцією), а у разі *мікро*актюаторів їх швидкодія обмежується дисперсією  $\epsilon$ , що проявляється вже на частотах порядку сотень кілогерців.

Першими електрострикційними матеріалами, які отримали досить широке застосування, були тверді розчини  $(1-x)\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$  (PMN–PT) з вмістом титанату свинцю близько 7 мол.%. Кераміка такого складу має розмитий максимум діелектричної проникності, внаслідок чого в досить широкому інтервалі температур поблизу кімнатної температури зберігаються високі значення електрострикційних коефіцієнтів.

Пізніше з'явилися повідомлення про можливість отримання ще більш високих значень електроіндукованого п'єзомодуля, наприклад, для релаксорної кераміки  $(1-x)\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-x\text{PbSc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$  (PMN–PSN). В останні роки, у зв'язку з пошуком безсвинцеві функціональних матеріалів повідомлялося також про високі значення електрострикційних параметрів у багатошарових структур, виготовлених з кераміки на основі  $\text{BaTiO}_3$ – $\text{BaSnO}_3$ , яка традиційно використовується для виготовлення конденсаторів і має розмитий максимум діелектричної проникності поблизу кімнатної температури. Максимальні значення діелектричної проникності становлять більш як 30000.

Одним з найважливіших досягнень останнього десятиліття є відкриття гігантської п'єзочутливості у **монокристалів** твердих розчинів сегнетоелектриків-релаксорів  $(1-x)\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$  (PMN–PT) і  $\text{PbZn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ – $\text{PbTiO}_3$  (PZN–PT, рис. 3.17). У цих кристалах отримані величини п'єзоелектричних коефіцієнтів  $d_{33}$  більші за 1500–2000 пКл/Н, що в кілька разів вище, ніж у кращій сучасної п'єзокераміки. Значення коефіцієнту електромеханічного зв'язку деяких зрізів таких кристалів досягає  $k = 0,96$ , а деформація в елек-

тричному полі перевищує 1 % (у той час як у звичайній сегнето-п'єзокераміці деформація може досягати тільки 0,2 %).

Настільки великі величини п'єзоефіцієнтів, поряд з високими значеннями коефіцієнтів електромеханічного зв'язку відкривають широкі перспективи використання монокристалів у системах високоточного позиціонування, гідроакустиці та ультразвукової медичної діагностики.

Як і в найбільш ефективних сучасних п'єзокерамічних системах, високі п'єзоелектричні властивості у системах PMN–PT і PZN–PT спостерігаються саме у морфотропній межі, що розділяє ромбоєдричну і тетрагональну фази на фазовій ( $x$ ,  $T$ )-діаграмі (подібно до рис. 3.8). Значно вищі п'єзовластивості кристалів, у порівнянні з керамікою, зв'язуються з тим, що у кристалах електричне поле  $E$  можна прикладати у певних кристалографічних напрямках (наприклад, вздовж осі [001]). Незважаючи на те, що полярна вісь у релаксорних кристалів, що належать до морфотропної межі, лежить вздовж напрямку [111], екстремум п'єзовластивостей спостерігаються для поляризації саме вздовж напрямку [001]. Можливо, що додаток поля вздовж напрямку [001] у ромбоєдричних кристалах індукує обертання вектора поляризації в (110) площині з ромбоєдричної ( $R$ ) у тетрагональну ( $T$ ) фазу через проміжну третю фазу, наприклад моноклінну ( $M$ ) фазу.

## Резюме

1. Для широкого застосування в електроніці та приладобудуванні розроблено чимало п'єзоелектриків різної структури: кристали, кераміка, полімерні матеріали, плівки, композити.

2. Одним з найважливіших п'єзоелектричних кристалів є кварц, у якому поєднуються велика механічна добротність ( $Q_m \sim 10^7$ ) із термостабільністю резонансної частоти в експлуатаційних інтервалах температур.

3. У сучасній електроніці широке застосування знайшли п'єзоелектричні кристали ніобіту і танталату літію, а також кристали лангаситу, унікальні характеристики яких забезпечують реалізацію акустоелектронних пристроїв.

4. Важливе історичне і наукове значення має сегнетова сіль – родоначальник сегнетоелектриків і рекордсмен по великому зна-

ченню п'єзомодуля. Крім того, ще й досі мають прикладне значення п'єзоелектричні кристали групи дігідрофосфату калію – KDP і ADP, але натеper вони найбільше застосовуються у квантовій і нелінійній оптиці.

5. П'єзокераміка – найважливіший матеріал для сучасних п'єзоелектричних пристроїв. Щоб задовольнити потреби техніки розроблені десятки композицій п'єзокераміки з різним набором параметрів, що забезпечують:

- перетворювачі механічних коливань середовища в електричні сигнали;

- перетворювачі електричних сигналів у пружні хвилі або у механічні переміщення;

- пристрої, у яких використовується електромеханічний резонанс.

6. Полімерні п'єзоелектричні плівки типу PVDF (та відповідні сополімери) характеризуються простою технологією, низьким акустичним імпедансом і знайшли широку сферу застосування у п'єзоелектричних полімерних датчиках та багатьох інших пристроях.

7. Натеper велике значення набувають *електрострикційні матеріали*, що відрізняються від п'єзоелектричних матеріалів відсутністю гістерезису у залежності деформація-електричне поле. Це – сегнетоелектрики із невпорядкованою структурою (*релаксори*), що характеризуються розмитим температурним максимумом  $\epsilon(T)$  в околі фазового переходу і рекордно великим коефіцієнтом електромеханічного зв'язку. Електрично керована деформація у релаксорах може перевищувати 1 %.

### 3.2. Прямий п'єзоэффект в електроніці

Урахування реальних умов експлуатації, наприклад, у режимах роботи акустичних або гідроакустичних пристроїв, акселераторів, датчиків сили і т.д. можливе лише за виконання конкретних інженерних розрахунків для оптимізації результату за конкретно заданих граничних умов. У п'єзоелектриках, використовуваних наприклад, як приймачі акустичних сигналів, необхідно забезпечити високу чутливість за низьким рівнем шумів.



Якщо такі п'єзоприймачі застосовують у рідких середовищах, їх називають *гідрофонами*, якщо такі прилади застосовують у повітрі, їх називають *мікрофонами*. В електроніці, приладобудуванні, у медичній техніці подібні використання п'єзоелектриків можна узагальнити таким поняттям як *п'єзоелектричні сенсори*.

Існують різні інженерні підходи для порівняння п'єзоелектричних матеріалів. Для оцінювання придатності п'єзоелектрика у якості сенсорного матеріалу часто використовують такий *коефіцієнт якості*:

$$d_{i\mu} / \sqrt{\epsilon_{i\mu}} = K_{\text{пр}},$$

де параметр  $K_{\text{пр}}$  характеризує ефективність у режимі приймання, тобто для перетворення механічної енергії в електричну.

Узявши за одиницю  $K_{\text{пр}}$  найвідоміший п'єзоелектрик – кварц, можна отримати, що значення  $K_{\text{пр}}$  для п'єзокераміки у чотири – шість разів вищі, ніж для кварцу, для кристала ніобату літію – у вісім разів вище, для полімерної плівки PVDF – у 12 разів вище, а для сегнетової солі – у 25 разів. Цими даними варто керуватися під час конструювання і застосування п'єзоелектричних приймачів (датчиків або сенсорів).

У п'єзосенсорах використовується прямий п'єзоэффект. Найбільш зручними параметрами для оцінки сенсорної можливості тих чи інших п'єзоелектриків використовуються п'єзомодулі  $g$  і  $h$ .

У розділі 1.4.2, де прямий п'єзоэффект розглядався в ідеалізованих граничних умовах, були наведені такі рівняння п'єзоэффекту:

$$E_n = -g_{nj} X_j; \quad E_n = -h_{nj} x_j.$$

П'єзомодуль  $g_{nj}$  визначається як відношення п'єзоелектричної константи  $d_{nj}$  до діелектричної проникності  $\epsilon_{nj}$ :

$$g_{nj} = d_{nj} / \epsilon_{nj}$$

і характеризує електричну напруженість  $E$ , що виникає у п'єзоелектрику, на одиницю прикладеного тиску  $X$ . Тому й розмірність  $g$  дорівнює:

$$\text{вольт/метр} : \text{ньютон/метр}^2 = \text{В} \cdot \text{м/Н}$$

Інший п'єзоефіцієнт,  $h$ , може бути визначений також як добуток коефіцієнта  $g$  на відповідний модуль Юнга для певної осі кристала; відповідно, розмірність  $h$  дорівнює: В/м.

П'єзоелектричні кристали є прямими перетворювачами механічної енергії в електричну. Ефективність такого перетворення може бути виражена через механоелектричний коефіцієнт зв'язку  $K_{\text{ме}}$ , квадрат котрого рівняється добутку п'єзомодулів  $g$  і  $h$

$$K_{\text{ме}}^2 = d_{ik} h_{ik}$$

Перераховані коефіцієнти є важливими характеристиками для випадків, коли необхідно забезпечувати високу ефективність передачі енергії, наприклад, в акустичних і ультразвукових сенсорах.

Значення заряду  $Q$ , генерованого на поверхні п'єзоелектричного перетворювача, пропорційне силі  $F$ , яка діє, наприклад, у напрямку осі  $x$ :

$$Q_x = d_{ix} F_x.$$

Пластинка п'єзоелектрика з нанесеними на неї електродами є конденсатором з ємністю  $C$ . Напруга  $V$  на цьому конденсаторі визначається виразом:

$$V = Q_x / C = d_{ix} F_x / C.$$

У свою чергу, ємність може бути виражена через діелектричну проникність  $\epsilon$ , поверхню електрода  $S$  і товщину кристала  $l$  (враховується тільки площа електродів, а не площа самого кристала, оскільки п'єзоіндукований заряд накопичується тільки на електродах):

$$C = \epsilon \epsilon_0 S / l.$$

де  $\epsilon_0$  – електрична константа в СІ. Тоді вираз для електричної напруги на п'єзосенсорі приймає вигляд:

$$V = d_{ix} F_x / \epsilon \epsilon_0 S.$$

### 3.2.1. Детектори механічного напруження і акселерометри

П'єзоелектричні сенсорні елементи можуть використовуватися або у простій пластинчатій формі, або у вигляді багат шарової структури, в якій окремі пластини з'єднуються разом за допомогою електродів, розміщених між ними. Наприклад, на рис. 3.18 показаний двошаровий сенсор сили. Коли до цього датчику прикладається зовнішня сила, то одна з його частин розширюється, в той час як інша стискається, що призводить до подвоєння вихідного сигналу.

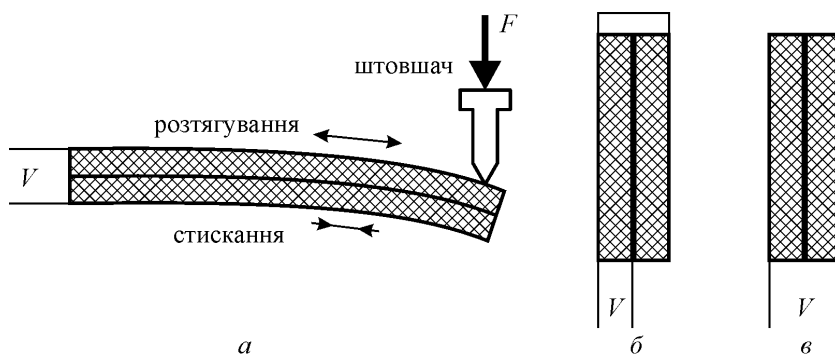


Рис. 3.18. Двошаровий (біморфний) п'єзоелектричний датчик сили: *а* – принципова конструкція; *б* – паралельне включення; *в* – послідовне включення

Подвійні сенсори можуть включатися паралельно або послідовно. П'єзоелектрик – це діелектрик, і тому п'єзосенсор має високий вихідний імпеданс. Для узгодження з подальшими електронними ланцюгами необхідно використовувати спеціальні інтерфейси, що представляють собою перетворювачі заряду (току) у напругу, або підсилювачі напруги, що мають високий вхідний опір.

Серед п'єзоелектричних матеріалів сукупність необхідних для сенсорів властивостей (велике відношення п'єзомодуля до діелектричної проникності) мають, наприклад, монокристали сульфату літію ( $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ), що часто застосовують у гідрофонах. П'єзоелектрик сульфат літію використовують також для головок детекторів в ультразвуковій дефектоскопії.

Для роботи у режимі приймання останнім часом розроблено високоефективні кристали тетраборату літію ( $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ). У цьому кристалі за значенням  $\epsilon_{33} = 10$  відносно невеликий п'єзомодуль:  $d_{33} = 34$  пКл/Н, однак значущий для гідрофонів модуль  $g_{33} = 0,27$  В·м/Н більший, ніж для інших п'єзоелектриків. Для порівняння: п'єзомодуль широко застосовуваної поляризованої п'єзокераміки  $d_{33} = 450$  пКл/Н (у 13 разів більший), але значущий для гідрофонів параметр  $g_{33} = 0,03$  В·м/Н (у 10 разів менший, ніж тетраборату літію).

П'єзоелектричний ефект часто лежить у основі сенсорів вібрацій (в літаках, електрогенераторах і ін.) і сенсорів прискорень: **акселерометрів**, рис. 3.19. Такі сенсори працюють в частотному діапазоні 2 Гц...5 кГц. Вони характеризуються високим загасанням шумів, високою лінійністю і широким температурним діапазоном. В якості чутливих елементів можуть застосовуватися кварцові кристали. Коли використовується п'єзоелектричний кристал, то він розташовується між кожухом і інерційною масою, на котру діє сила, пропорційна прискоренню.

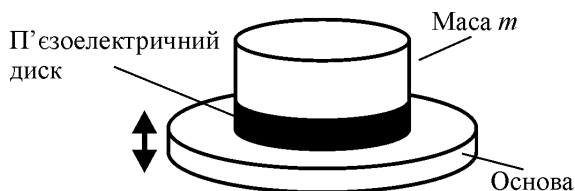


Рис. 3.19. Базова структура акселерометра

Все ж таки більше поширення для акселерометрів отримали керамічні п'єзоелектричні матеріали, такі як титанат барію, титанат-цирконат свинцю (PZT) і метаніобат свинцю. Але конструктивно мікросенсори базуються на п'єзокерамічних плівках звичайно реалізуються на кремнії. Оскільки кремній не має п'єзоелектричних властивостей, то під час формування інтегрованих на кремнії мікросенсорів на кремнієву консольну балку наноситься тонка плівка з п'єзокераміки. Для поліпшення характеристик п'єзоелектричний

сигнал посилюється мікроелектронною схемою, вбудованою в один і той же корпус з п'єзоелектричним сенсором.

Натепер використання акустичних датчиків набагато ширше, ніж просто детектування вібрацій та звуку. Найбільшою популярністю зараз користуються мікроваги й пристрої на поверхневих акустичних хвилях, реалізовані на принципі детектування механічних вібрацій у твердих тілах. Такі датчики використовуються для вимірювання переміщень, визначення концентрацій компонентів, вимірювання механічної напруги, сили, температури і т.д. Твердотільні детектори часто становлять основу більш складних сенсорів, наприклад, хімічних аналізаторів, біологічних досліджень і т.д. У хімічних і біологічних сенсорах акустичні канали, по яких поширюються механічні хвилі, іноді покриваються спеціальними складами, що вступають у реакцію тільки з досліджуваною речовиною. По характеристикам розповсюдження поверхневих хвиль можна одержувати необхідну інформацію про біологічні об'єкти або про хімічні складові на поверхні плівки.

Зіставлення порівняльної ефективності деяких п'єзоелектриків у режимі приймання показало високу ефективність сегнетової солі та композитних матеріалів. Однак використання кристалів надвисокої чутливості (таких, як сегнетова сіль) обмежено їх низькою температурою Кюрі, малою міцністю і гігроскопічністю. Подібні недоліки (крім гігроскопічності) притаманні також і голчастим монокристалам сегнетоелектрику сульфойодиду сурми. Проте ці кристали характеризуються високим п'єзо ефектом за дії всебічного тиску і становлять значний інтерес як гідроакустичні приймачі звуку (гідрофонів).

Як один з матеріалів для гідрофонів застосовують композити на основі легovanого сульфойодиду сурми з різними сполучними елементами. Відмінні характеристики мають п'єзоелектричні композитні матеріали спеціальної структури. Після перших зразків «PZT зі структурою корала» перейшли до композитів із тривимірним каркасом з п'єзокераміки, зануреним в епоксидну смолу або полісилоксановий каучук.

Розроблено також конструкції високочутливих широкоапертурних гідрофонів із плівковими робочими елементами, виготовленими з текстурованих двовимірним витягом, або ж поляризацією в коронному розряді полімерів типу полівініліденфториду і сополіме-

рів на його основі. Застосування високочутливих п'єзоприймачів дозволило домогтися значних успіхів у візуалізації ультразвукових полів, що за підвищення робочої частоти зондувальних пучків забезпечило значне зростання роздільної здатності, зокрема в разі використання методів акустичної голографії. Прогресивне розроблення п'єзоприймачів істотно сприяло широкому впровадженню в практику (у тому числі в медичну) різних видів ультразвукової дефектоскопії й акустичного емісійного аналізу, а також кардіографії й акустичної візуалізації внутрішніх органів. Це забезпечило різке підвищення можливостей медичної діагностики щодо запобігання складним випадкам.

П'єзоелектричні датчики застосовують у біомедичній техніці та «сенсоризації роботів», що інтенсивно розвиваються останнім часом. Увівши в середину кровоносної судини п'єзокатетер з оболонкою з поляризованого полівінілідентлориду, вдалося реалізувати прецизійну діагностику стенозу клапанів, кардіоміопатію тощо. На основі полівінілідентлориду розроблено поліфункціональний термотактильний датчик – «штучну шкіру» – для протезів і роботів. Під час використання таких датчиків у робототехніці порівняно легко перевищуються граничні характеристики біорецепторів. Багатообіцяльні результати отримано під час лікування переломів кісток у випадку обгортання уламків кісток, що зрощуються, біморфною плівкою п'єзополімеру; спостерігається різке прискорення росту остеонів у напрямі силових ліній п'єзоелектричного поля, що прискорює видужування пацієнта.

### *3.2.2. Акустичні сенсори для різних частотних діапазонів*

Сенсори, що працюють у тому акустичному діапазоні, який сприймається людиною, зазвичай називаються **мікрофонами**. Однак ця назва може вживатися і для детекторів ультразвукових і інфразвукових хвиль. По суті, мікрофон є датчиком тиску, пристосованим для перетворення звукових хвиль в широкому спектральному діапазоні, з якого зазвичай виключені дуже низькі частоти (нижче декількох герц). Мікрофони зазвичай характеризуються кількома параметрами: чутливістю, направленістю, смугою частот, динамічним діапазоном, розмірами, вартістю і т.д.

Важливою умовою використання мікрофонів є узгодження акустичних імпедансів середовища і пристрою. Акустичний імпеданс (англ. *impedance*) – комплексний опір, що являє собою відношення амплітуд звукового тиску до об'ємної швидкості коливань. Це поняття вводиться для характеристики коливань акустичних систем – випромінювача чи приймача звуку. Акустичний опір в СІ вимірюється як  $\text{Па}\cdot\text{с}/\text{м}^3$  (у літературі ця одиниця іноді називається «акустичний ом»). У випромінюючих системах від акустичного опору залежать потужність випромінювання, ККД та ін. Для приймачів звуку значення акустичного опору визначає умови узгодження із середовищем.

Для роботи в різних середовищах використовуються різні конструкції акустичних сенсорів – мікрофонів і гідрофонів. Основна відмінність між звичайним датчиком тиску і акустичним перетворювачем полягає в тому, що останньому не доводиться вимірювати постійний тиск, або тиск, що змінюється дуже повільно. Робочий частотний діапазон починається з декількох герц (іноді з десятків мілігерц), а закінчується у районі декількох мегагерц для ультразвукових сенсорів, і навіть декількох гігагерц – для пристроїв, реалізованих на поверхневих акустичних хвилях.

Оскільки акустичні хвилі є механічними хвилями, то будь-який мікрофон або гідрофон має ту ж основну структуру, що і датчик тиску: до його складу входить діафрагма і перетворювач переміщень, що перетворює відхилення діафрагми в електричний сигнал. Тому всі акустичні перетворювачі відрізняються тільки конструкцією цих двох компонентів. Хоча деякі з них можуть також включати додаткові компоненти, такі як звукопоглиначі, фокусуючі або відбивачі пристрої, лінзи і т.д.

Найбільш часто використовуваним матеріалом для виготовлення п'єзосенсорів є п'єзоелектрична кераміка, яка може працювати на достатньо високих частотах. З цієї причини п'єзоелектричні сенсори застосовуються для перетворення ультразвукових хвиль. Такі датчики також використовуються і в звуковому діапазоні, п'єзоелектричні мікрофони часто можна зустріти в різноманітній відеоапаратурі. Прикладами застосування п'єзоелектричних акустичних сенсорів є керовані голосом пристрої, а також медичні апарати для вимірювання кров'яного тиску.

На рис. 3.20 показана схема простого мікрофону, відповідного для цих випадків. Він складається з п'єзоелектричного керамічного диска з двома електродами, нанесеними на нього з двох сторін. Електроди з'єднуються з проводами або за допомогою струмопровідної епоксидної смоли, або методом пайки. Оскільки такі мікрофони мають дуже високий вихідний імпеданс, то вони повинні підключатися до підсилювача з високим вхідним імпедансом.

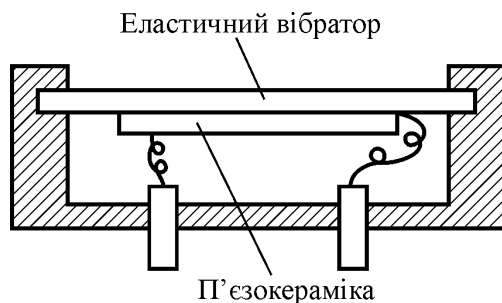


Рис. 3.20. П'єзоелектричний мікрофон

П'єзоелектричні плівки з полівініліденфториду (PVDF) і сополімерів використовувалися протягом багатьох років для виробництва звукознімачів для музикальних інструментів. Одним з перших застосувань п'єзоплівки був звукознімач для скрипки. Пізніше з'явилися звукознімачі для акустичних гітар. П'єзоелектричні звукознімачі мають дуже високу якість відтворення, і тому на їх базі були розроблені датчики вібрацій і акселерометри. Оскільки плівки PVDF мають дуже низьку добротність, у таких перетворювачів немає власного резонансу (як у керамічних звукознімачів). Тому практично відсутнє спотворення сигналів.

Значні успіхи досягнуто в створенні п'єзоелектричних композитних матеріалів високої гідростатичної чутливості. Серед них варто виокремити кераміки зі структурою «корала» (макрокомпозит), у яких керамічний каркас поміщено у полімерній матриці (епоксидній або полісилоксановій), що знижує ефективну діелектричну проникність. Макрокомпозитними також є інші матеріали для гідрофонів, створені на основі тонких стрижнів поляризованої кераміки, різними способами компонованих та розміщених у твердій поліме-



рній матриці. Ці матеріали значно перевершують за чутливістю в режимі приймання не тільки звичайну п'єзокераміку, але і тетраборат літію.

Мікрокомполімерними матеріалами є п'єзоелектричні ситали – текстура голчастих мікрочастин тетраборату літію або кристаликів п'єзоелектрику фресноїту в склофазній матриці, одержуваній швидким ствердінням розплаву в умовах різкого температурного градієнта. У п'єзоситалах параметр  $g_{33} = 0,1$  В·м/Н, якщо  $\epsilon_{33} = 10$ , і п'єзомодуль  $d_{33} = 20$  пКл/Н.

Ще одним видом «гідрофонних» текстур є текстури поляризованих полімерів полівініліденфториду (PVDF), спільних полімерів (сополімерів) вініліденфториду, трифторетилену і вініліденціаніду-вінілацетату, що орієнтуються механічним розтяганням або спеціальною технологією зникнення розчинника у процесі плівкоутворення. Наприклад, у поляризованому PVDF  $g_{33} = 0,25$  В·м/Н, якщо  $\epsilon_{33} = 13$ , і п'єзомодуль  $d_{33} = 30$  пКл/Н.

### **3.2.3. П'єзоелектричні кабелі**

Вібраційні та силові датчики, реалізовані у вигляді кабелів, будуються на основі п'єзоелектричного ефекту: під час стискання зовнішньої поверхні такого кабелю на його внутрішньому провіднику з'являється електричний сигнал. П'єзоелектричні кабелі використовуються у досить різноманітних цілях – від моніторингу вібрацій лопатей компресорів в літакових двигунах турбінного типу і до виявлення шкідників у сховищах зерна і силосу. П'єзоелектричні кабелі також застосовуються для аналізу потоку транспорту на автострадах. У цьому випадку п'єзочабелі монтуються у дорожнє покриття перпендикулярно руху транспорту. Ці датчики реагують переважно на сили, спрямовані вздовж вертикальної осі.

Зазвичай п'єзоелектричний кабель складається з мідного кожуха, покритого шаром ізоляції, з зовнішнім діаметром близько 3 мм, щільно спресованого п'єзоелектричного керамічного порошку і внутрішнього мідного стрижня, рис. 2.21. Зазвичай кабель заварений з одного боку, а з іншого боку приєднаний до 50-ти омного кабелю зв'язку.

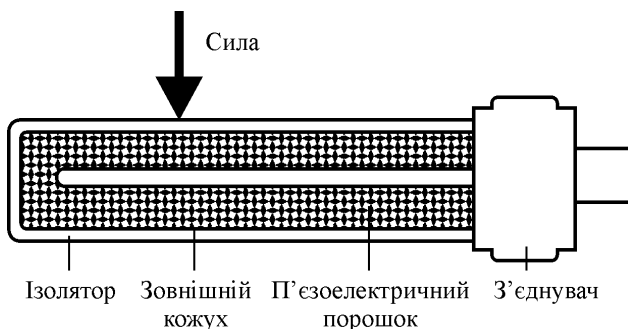


Рис. 3.21. Схема п'єзоелектричного кабелю

Інший метод реалізації п'єзоелектричних кабелів полягає у використанні полімерної плівки з полівініліденфториду (PVDF) як одного з компонентів внутрішньої ізоляції мідного кабелю. Плівка з PVDF за умови відповідного виготовлення має такі п'єзоелектричні властивості, які роблять можливим побудову на її основі чутливих елементів. Коли до кабелю прикладається механічна сила, то п'єзоелектрична плівка стискається, і на її поверхнях утворюються електричні заряди протилежних знаків. Внутрішній мідний дріт і зовнішня покриття кабелю використовуються в якості електродів, які збирають заряди. Вихідний сигнал пропорційний механічному напруженню, прикладеному до кабелю. Довгий кабель з тонким п'єзоелектричним ізоляційним шаром має порівняно низьким вихідним імпедансом (600 пФ/м), що нехарактерно для п'єзоелектричних пристроїв.

Для додання кабелю п'єзоелектричних властивостей його чутливий компонент (керамічний порошок або полімерна плівка) повинні пройти процедуру поляризації. Для цього кабель нагрівається до температури, близької до температурі Кюрі, і для додання необхідної орієнтації доменів у порошок кераміки (або диполів у полімерній плівці) піддається впливу високої напруги, після чого охолоджується (висока напруга під час охолодження не відключається).

П'єзоелектричні кабелі мають досить широкий динамічний діапазон (більш як 200 дБ), і здатні відчувати навіть вібрації малої амплітуди (від дощу і граду), за цих умов вихідний сигнал зберігає свою лінійність навіть під час руху по дорозі важких вантажівок.

Кабелі даного типу витримують тиск до 100 МПа і працюють у температурному діапазоні  $-40...+125\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

### 3.2.4. П'єзоелектричні генератори високої напруги

За допомогою прямого п'єзоелектричного ефекту може бути легко досягнута висока напруга і значна потужність. Напруга, що генерується у п'єзоелектричних керамічних елементах, може бути досить високою для створення іскри, досить сильної, щоб запалити, наприклад, газ. Важлива перевага п'єзоелектричної системи запалювання є те, що вона набагато менша у порівнянні з іншими системами (від батареї або електричної мережі, або з допомогою постійного магніту, для якого потрібний трансформатор з високою напругою).

На рис. 3.22 показані основні елементи п'єзоелектричної системи запалювання. Як правило, два п'єзоелектричні циліндри складені так, щоб працювати паралельно. За використанням п'єзоелектричних керамічних циліндрів з діаметром приблизно 10 мм і довжиною близько 15 мм можна отримати електричні імпульси 15–25 кіловольт, що тривають 40–60 мікросекунд з електричною енергією 10–20 МВт.

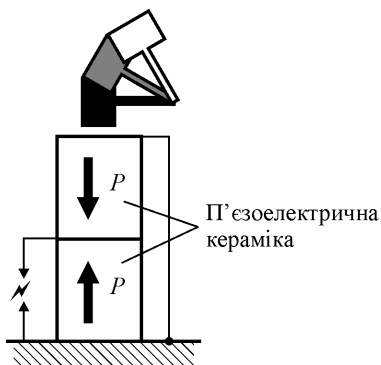


Рис. 3.22. Принципова схема п'єзоелектричної системи запалювання

Системи запалювання на основі аналогічних циліндрів знайшли широке застосування у військових та комерційних приладах.

Запальнички для сигарет мають ще менші керамічні циліндри – з діаметром близько 3–5 мм і довжиною 5–8 мм.

### ***3.2.5. П'єзоелектричні енергетичні пристрої***

Як вже говорилося, за допомогою прямого п'єзо ефекту механічні коливання перетворюються в електричні сигнали, які зручно аналізувати, змінювати, підсилювати тощо. Одні з технічних застосувань п'єзоперетворювачів енергії традиційні і загальновідомі, другі вже впроваджуються в електронні пристрої, а треті – тільки в стадії лабораторних експериментів. Наприклад, без п'єзоадаптерів і телефонів важко уявити собі сучасну електронну та радіоапаратуру. Ці елементи, різні за конструкцією, що використовують як п'єзокераміку, так і монокристали, десятки років застосовуються як у побутовий, так і в спеціальній радіоелектроніці. Так само широко ввійшли в побутову апаратуру п'єзозапальнички, п'єзосигналізатори й інші п'єзоприлади.

Але п'єзоперетворювачі цікаві і як енергетичні прилади. Вже відомі експерименти з одержання (з використанням п'єзо ефекту) електричної енергії, наприклад, за рахунок енергії морських хвиль. Тут як механоелектричний перетворювач енергії застосовують багатопіверхову тонку полімерну плівку (типу PVDF), площа якої сотні квадратних метрів. У модельному експерименті з одиничного 100-піверхового не оптимізованого пакетного модуля площею 30 м<sup>2</sup> за частоти генерованого електричного струму 0,1 Гц було отримано енергію 33 Вт/м<sup>2</sup>, що відповідає ККД усього 10<sup>-3</sup> % (дані Тейлора). Із досягненням ККД 0,03 % вартість однієї кіловат-години енергії «затоплених» п'єзогенераторів зрівняються з вартістю однієї кіловат-години на звичайних ТЕС і АЕС, якщо вартість системи генераторів-перетворювачів і комутації не перевищуватиме традиційну. Це свідчить про істотну перспективність виходу п'єзоелектричних матеріалів у «макроенергетику», що використовує як енергію океанських припливів, так і енергію вітру.

Після переходу від полімерних п'єзоелектриків до композитних матеріалів (з оптимальними характеристиками) з'явилась можливість значного підвищення ККД подібних систем, зокрема з найбільшим коефіцієнтом електромеханічного зв'язку обраного виду коливань піддатливої поляризованої полімерної матриці з орієнтованими кристалами п'єзоелектричного наповнювача. Проводилися

також експерименти із застосуванням плівки PVDF для зануреної в морську воду п'єзоелектричної припливної хвильової електростанції потужністю 1 МВт, для якої очікується зменшення вартості електроенергії порівняно з тепловими електростанціями.

Успішно досліджені імплантовані в людське тіло плівкові конвертери, що перетворюють механічну енергію дихання в електричну енергію, наприклад для приводу безупинно діючого дозатора інсуліну і т. ін. Для розглядаються деякі діючі та перспективні технічні застосування п'єзоперетворювачів енергії.

### ***3.2.6. П'єзокомпозитні гасителі вібрацій (демпфери)***

Важливим сучасним застосуванням п'єзоелектричних композитів є пасивні гасники механічних вібрацій. Об'єкт, що вібрує, повинен бути пружно пов'язаним з п'єзоелектриком, утворюючи єдину систему. Тоді вібрація передається на п'єзоелектричний матеріал і механічна коливальна енергія перетворюється в електричну енергію завдяки прямому п'єзоелектричному ефекту – виникає змінна електрична напруга. Однак, якщо п'єзоелектричний матеріал електрично розімкнений або знаходиться в умовах короткого замикання, то породжені в ньому зміни енергії повертаються назад в коливальну систему без втрат енергії. Продовжується безперервна вібрація.

Для загасання вібрацій у коливальну систему вводиться резистивний матеріал, наприклад, вуглець, як то показано на рис. 3.23. Оскільки кераміка жорстка і крихка, безпосередньо її важко поєднати з механічною системою. Тому використовують еластичні та гнучкі композити: на основі полімеру, у який включені частинки кераміки і сажі, що забезпечує необхідну електропровідність.

Коли у вібруючу систему з п'єзоелектриком включено резистивний матеріал, то електрична енергія, отримана п'єзоелектриком за рахунок вібрацій, перетворюється у теплову енергію завдяки джоулевому нагріву резисторного матеріалу. Таким чином енергія механічних вібрацій швидко перетворюється п'єзоелектриком і резистором у теплоту, і вібрації швидко загасають. У простій моделі цю систему можна моделювати опором  $R$ , ємністю п'єзоелектричного матеріалу  $C$  і частота коливань  $f$ . Тоді для мак-

симального загасання вібрацій резистор повинен бути підібраний таким, щоб виконувалась рівність імпедансів:  $R = 1/2\pi fC$ .

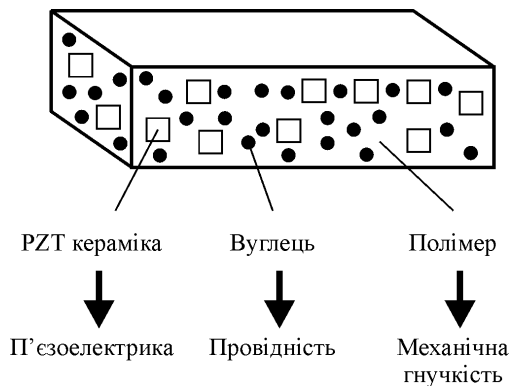


Рис.3.23. Приклад п'єзокомпозиту, призначеного для загасання вібрацій

П'єзоелектричні демпфери використовуються не тільки в авіації (особливо у гелікоптерах) і у промисловості, але й у побутовій техніці (демпфірування вібрацій гірських лиж).

## Резюме

1. У п'єзосенсорах використовується **прямий п'єзоэффект**. Найбільш зручними параметрами для оцінки сенсорної можливості тих чи інших п'єзоелектриків використовуються п'єзомодуль  $g$  (який характеризує електричну напруженість, що виникає у п'єзоелектрику, на одиницю прикладеного тиску) і п'єзомодуль  $h$  (електричну напруженість на одиницю деформації).

2. В електроніці, приладобудуванні, у медичній техніці подібні використання п'єзоелектриків можна узагальнити таким поняттям як **п'єзоелектричні сенсори**. Їх чутливість тим більша, чим більший п'єзомодуль і чим менша діелектрична проникність.

3. П'єзоприймачі, що застосовують у рідких середовищах, називають **гідрофонами**, п'єзоприймачі, що застосовують у повітрі, їх

називають *мікрофонами*. Вони здатні працювати у дуже широкому діапазоні частот – від герців до гігагерців.

4. Твердотільні і полімерні п'єзодетектори використовуються в акселерометрах, дефектоскопах, тощо, а також становлять основу більш складних сенсорів, наприклад, хімічних аналізаторів. П'єзоелектричні датчики застосовують у біомедичній техніці та для «сенсоризації роботів», що інтенсивно розвивається останнім часом.

5. На основі прямого п'єзоефекту створені і широко застосовуються імпульсні генератори високої напруги, що генерують досить потужний електричний розряди (іскри).

6. Принцип механічного демпфування: (1) вібрація передається на п'єзоелектричний матеріал; (2) коливальна енергія перетворюється в електричну енергію за допомогою п'єзоелектричного ефекту; (3) включений у композит резистивний матеріал перетворює електрику у джоулеву теплоту; (4) електрична енергія не може перетворитись назад в механічну енергію і вібрації загасають; (5) демпфірування відбувається найбільш швидко, коли резистор підбирається з умови узгодження імпедансу  $R = 1/2\pi fC$ .

### **Контрольні запитання до підрозділів 3.1.–3.2.**

1. Які методи тримання основних п'єзоелектричних матеріалів?
2. Чому монокристалічний кварц ( $\text{SiO}_2$ ) протягом десятиліть був і залишається одним з основних матеріалів п'єзоелектроніки?
3. Розповісти про сегнетоелектрик ніобат літію ( $\text{LiNbO}_3$ ) і орієнтацію прямокутних пластин з ніобіту літію.
4. Розповісти про сегнетоелектрик танталат літію, як компоненти п'єзомодуля  $\text{LiTaO}_3$ .
5. Розповісти про лангасит  $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$  (лантан-галієвий силікат), що представляє собою п'єзоелектричний кристал.
6. Розповісти про сегнетову сіль ( $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) – тетрагідрат подвійної натрієво-калієвої солі винної кислоти.
7. Розповісти про етілендіамінтарtrat EDT ( $\text{CeH}_{14}\text{N}_2\text{O}_8$ ), що представляє собою п'єзоелектричний кристал.

8. Розповісти про групу KDP ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) – дигідрофосфат калію, калієвої солі ортофосфорної кислоти, що складається з декількох сегнетоелектричних кристалів.
9. Розповісти про кристал ADP ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ) – одноосний антисегнетоелектрик.
10. Розповісти про п'єзонапівпровідники – кристали, які мають одночасно напівпровідникові та п'єзоелектричні властивості.
11. Розповісти про нітрид алюмінію AlN та оксид цинку ZnO – важливі сучасні матеріали акустоелектроніки і п'єзоелектроніки.
12. Розповісти про п'єзокераміку – найважливіший матеріал для сучасних п'єзоелектричних пристроїв.
13. Чому поняття морфотропного фазового переходу використовується для позначення структурного переходу в твердому розчині за зміною його складу?
14. Чому великі величини електромеханічного відгуку п'єзокераміки є морфотропною межею, що зв'язуються з наявністю однієї або кількох проміжних моноклінних фаз між ромбодричною і тетрагональною фазами, що полегшує поворот вектора поляризованості в електричному полі у процесі поляризації кераміки?
15. Пояснити ретроспективу розвитку п'єзоелектричних матеріалів на основі оксидних сегнетоелектриків (за І.П. Раєвським).
16. Чому для полівініліденфториду та ін. подібних полімерних **п'єзоелектричних плівок** коефіцієнти пружності, як і модуль Юнга, визначаються величиною розтягування?
17. Розповісти про неорганічні п'єзоелектричні плівки, їх склад.
18. У якості чого використовують акустичний імпеданс для п'єзоелектричних пристроїв?
19. Розповісти про релаксорні матеріали (релаксори) їх склад і властивості.
20. Розповісти про параелектричну поперечну компоненту електроіндукованого п'єзомодуля.
21. Розповісти про електроіндукований п'єзоелектричний ефект, що виникає відразу ж після прикладення поля зміщення і зникає відразу ж після вимикання цього поля.
22. Розповісти про прямий п'єзоефект в електроніці.
23. Розповісти про двошарові детектори механічного напруження і акселерометри.



24. Розповісти про акустичні сенсори для різних частотних діапазонів.
25. Розповісти про п'єзоелектричні кабелі.
26. Розповісти про п'єзоелектричні п'єзоелектричні генератори високої напруги і системи запалювання.
27. Розповісти про п'єзокомпозитні гасителі вібрацій (демпфери).

### 3.3. Обернений п'єзоефект у п'єзoeлектроніці

Обернений п'єзоефект застосовують для перетворення електричної енергії у механічну, здебільшого – для *генерації* звуку та ультразвуку в рідкому або повітряному середовищі. Інколи п'єзоелектрики використовують також і в контакт з твердою речовиною, у якій за допомогою п'єзоефекту збуджуються ультразвукові або гіперзвукові хвилі. Крім того, обернений п'єзоефект є фізичною основою п'єзоелектричних приводів – *актюаторів* та *двигунів*.

#### 3.3.1. П'єзокерамічні перетворювачі енергії

Перетворювачі у залежності від діапазону частот підрозділяються на три види:

- **звукові** (нижче частоти 20 кГц) – зумери, вібратори, телефонні мікрофони, високочастотні гучномовці, сирени і т. п.;

- **ультразвукові технологічні** – високо інтенсивні випромінювачі для зварювання та різання, мийки й очищення матеріалів, датчики рівня рідини, дисперсійні розпилювачі, генератори туману, інгалятори, зволожувачі повітря;

- **ультразвукові вимірники відстані** у повітряному середовищі, що використовуються як вимірники відстані для автотракторної техніки, сенсорів наявності і руху в охоронних системах, як рівнеміри, як пристрої для дистанційного контролю та управління, в пристроях відлякування птахів, звірів, шкідників тощо;

- **високочастотні ультразвукові** – обладнання для випробування матеріалів і неруйнівного контролю, діагностика в медицині і промисловості, лінії затримки і т. д.

У якості випромінювачів ультразвуку *в рідкому середовищі* застосовують переважно п'єзокераміку з високим коефіцієнтом електромеханічного зв'язку і великою механічною добротністю. Такі випромінювачі використовують в ультразвуковій гідролокації та в далекому підвідному зв'язку.

Ультразвук широко застосовується у промисловості для очищення поверхні. Метод ультразвукового очищення полягає в утворенні в миючій рідині інтенсивних хвиль тиску, які за певної частоти створюють кавітацію, тобто утворюють мільйони мікроскопічних бульбашок. Ці бульбашки розбиваються об поверхню виробу і видаляють забруднення навіть в місцях, недоступних для застосування інших методів.

Для випромінювачів пружних хвиль *у тверді середовища*, що працюють до діапазону надвисоких частот (НВЧ), тобто в діапазоні гіперзвуку, застосовують здебільшого тонкі плівки п'єзо-напівпровідників (оксиду цинку, сульфїду кадмію або нітриду алюмінію). У деяких випадках у діапазоні НВЧ для генерації гіперзвуку використовують також дуже тонкі пластинки ніобату літію, одержувані іонним травленням.

Урахування реальних умов експлуатації, наприклад, у режимах роботи гідроакустичних пристроїв, можливе лише з виконанням конкретних інженерних розрахунків для оптимізації результату за жорстко заданих граничних умов. Ефективність п'єзоперетворювача у режимі випромінювання, тобто для перетворення електричних сигналів у пружні хвилі, характеризує коефіцієнт якості

$$d_{\text{ц}}/s_{\text{лц}} = K_{\text{вип}}$$

Характеризуючи випромінювальні здатності різних п'єзоелектриків, доцільно взяти за одиницю  $K_{\text{вип}}$  найвідомішого п'єзоелектрику – кварцу, вважаючи саме для нього  $K_{\text{вип}} = 1$ . У цьому випадку сегнетова сіль більше, ніж у 100 разів ефективніша від кварцу, а інші п'єзоелектрики перевершують кварц у 2–20 разів. Однак очевидно, що для випромінювачів ультразвуку в рідке середовище варто використовувати п'єзокераміку, оскільки сегнетова сіль розчинюється у воді та дуже крихка.

Якщо випромінювач – тонка плівка на поверхні твердого середовища, то, крім п'єзокераміки, доцільно використовувати нане-

сені випаром кристалічні плівки CdSe й інші п'єзоелектрики, технологію напилювання яких добре відпрацьовано в електроніці.

П'єзоелектричні випромінювачі звуку та ультразвуку є частиною п'єзоелектричних перетворювачів, використовуваних для випромінювання акустичних коливань передусім у рідкі й тверді середовища. Порівняння деяких п'єзоелектриків у режимі випромінювання за коефіцієнтом ефективності  $d_{i\mu}/s_{\mu\lambda}$  показує безперечну перевагу п'єзокераміки як матеріалу для п'єзоелектричних випромінювачів. Розгорнуте зіставлення п'єзовипромінювачів за сукупними характеристиками дозволяє повніше оцінити п'єзоелектричні матеріали для випромінювачів щодо оптимальних умов їх використання.

Як додаткові критерії порівняння п'єзоматеріалів використовують *параметр випромінювання*  $k^2/\text{tg}\delta$ , що характеризує електро-механічний ККД перетворювачів, і *механічну добротність*  $Q_m$ , що визначає акустомеханічний ККД випромінювача за заданого навантаження.

Кристали кварцу, дигідрофосфату амонію і сегнетової солі, що застосовувалися на ранніх етапах розвитку ультразвукової гідроакустичної техніки, натеper майже цілком витиснуті п'єзокерамікою, яка має вищу п'єзоелектричну ефективність, стабільність характеристик і можливість промислового виготовлення з неї п'єзоелементів складної конструкції і великих розмірів. Для запобігання надмірному розігріванню потужних випромінювачів застосовують керамічні п'єзоелектрики з великою механічною добротністю і малими діелектричними втратами – різні марки кераміки PZT. Інтенсивність випромінювання може досягати декількох ватів на квадратний сантиметр коли ККД 50–90 %.

Якщо потужність випромінювача невелика і його нагрівання незначне, у режимі приймання акустичних сигналів застосовують п'єзокераміку типу PZT з високими значеннями п'єзомодуля. Оцінюючи застосовність випромінювачів з п'єзокераміки для конкретних умов експлуатації, необхідно враховувати, що під час одноосового стискання вздовж осі поляризації п'єзомодуль за тиском  $10^8 \text{ Н/м}^2$  знижується на 30–70 %, а діелектрична проникність зростає на 5–60 %. Крім того, у полях понад 1 кВ/см варто враховувати нелінійну залежність  $\epsilon_{im}$ ,  $\text{tg}\delta$  і  $d_{i\mu}$  від величини електричного поля.

П'єзоелектричні випромінювачі, вироблені з монокристалів, використовують у більш високочастотній області, доки не позначаться обмеження щодо міцності (за частот понад 200 МГц товщина перетворювача-випромінювача становить кілька мікрометрів). У діапазоні НВЧ використовують п'єзоелектричні випромінювачі на основі високоомних п'єзонапівпровідників (із широкою електронною зоною). Застосування тонкого високоомного п'єзоелектрика, що працює на резонансній частоті поздовжніх або поперечних коливань, дозволяє досягати частот до 75 ГГц. П'єзоелектричні випромінювачі цих типів використовуються переважно в акустоелектроніці – у пристроях, що працюють на ПАХ.

Одне з найбільш яскравих досягнень сучасної п'єзотехніки об'ємних хвиль – це створення скануючого акустичного мікроскопа високої роздільної здатності. Це відкриває широкі перспективи неруйнівного контролю із субмікронними елементами (аж до нанометрових розмірів). Як погоджувальне середовище використовують рідкий гелій, у якому внаслідок майже нульового загасання можливе проходження гіперзвукових хвиль більше, ніж на 1 мм, що дозволяє виконувати без ушкодження підповерхневе сканування кристалів мікросхем, які не витримують впливів пучків електронного мікроскопа, а також рентгенівського або оже-зонда.

### 3.3.2. П'єзоелектричні приводи (актюатори)

П'єзоелектричні актюатори відносяться до твердих актюаторів і подібні до актюаторів, заснованих на магнітострикції, та до актюаторів, заснованих на тепловому розширенні. Діапазон керованого переміщення у п'єзоактюаторів подібний, але у порівнянні з магнітними та тепловими актюаторами у разі застосування п'єзоелектриків значно краще *точність переміщення*. Саме тому п'єзоелектричні актюатори застосовуються у тунельному та атомно-силовому мікроскопах, що добре відомі своєю високою (атомною) роздільною здатністю.

Другою перевагою п'єзоелектричних актюаторів є їх висока швидкість відгуку. Ця унікальна властивість разом із багат шаровою технологією актюаторів відкриває для них важливі застосування. Основними недоліками п'єзоелектричних матеріалів є велика електрич-

на напруга, мала деформація і гістерезис у залежності деформації від керуючого поля. Тому значні зусилля розробників були спрямовані, по-перше, на збільшення зміщення і по-друге на розробку безгістерезисних матеріалів. Їх порівняння показано на рис. 3.24.

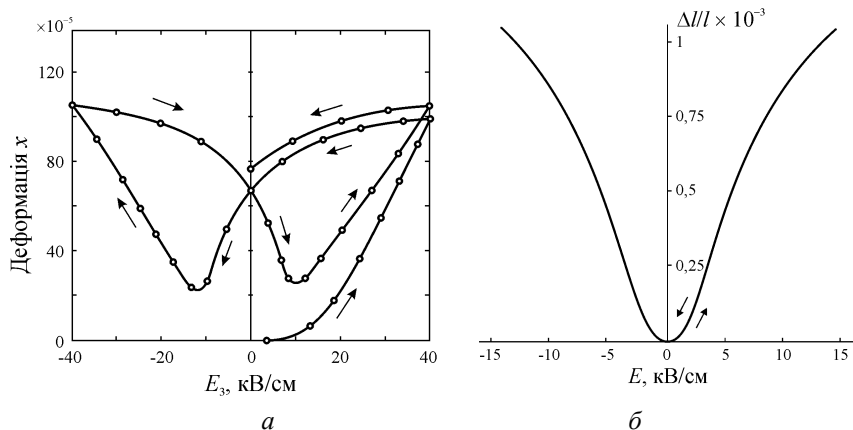


Рис. 3.24. Порівняння п'єзокерованої деформації в кераміці  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.57}\text{Ti}_{0.43})\text{O}_3$  (а) і в електрострикційному сегнеторексорному матеріалі PMN – PT (б)

П'єзоелектричні актюатори, крім високої точності і швидкодії, характеризуються також малою споживаною потужністю. Тому їх широко використовують у фото- і рентгенолітографії для точного поєднання шаблонів; у медичній апаратурі (наприклад, для точної подачі інструменту під час мікрохірургічних та очних операцій); в оптичній і електронній мікроскопії для мікропереміщень предметного столика; в лазерній техніці.

П'єзоелектричні актюатори поділяються на три основні групи: осьові (де використовується п'єзомодуль  $d_{33}$ ), поперечні (п'єзомодуль  $d_{31}$ ) і вигинні (п'єзомодуль  $d_{31}$ ).

Осьові і поперечні актюатори мають ще загальну назву – **багатопшарові пакетні**, тому що вони набираються у пакет з декількох п'єзоелементів (дисків, стрижнів, пластин чи брусків). Деформація в осьовому актюаторі забезпечується у поздовжньому напрямку. Вони можуть розвивати значне зусилля (до 10 кН) в умовах керуючої напруги 1 кВ, але дають невелике переміщення. Такі актю-

атори також називають потужними. На рис. 3.24 показано принцип побудови осьового пакетного актюатора.

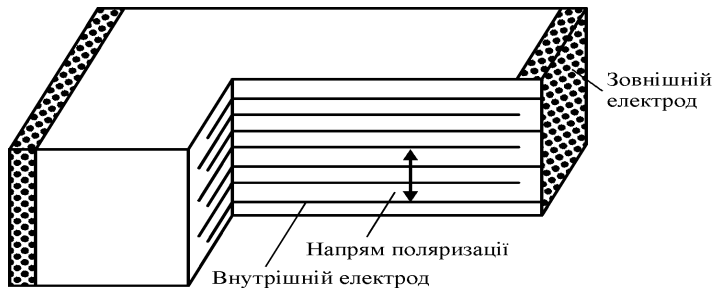


Рис. 3.25. Структура багатошарового актюатора

Значно більшу деформацію можна отримати у разі вигину п'єзоелектричної пластинки: окремої пластинки (мономорф), поєднаної з пасивною пружною пластиною (уніморф), двох зустрічно поляризованих керамічних пластинок (біморф) та декількох поляризованих п'єзопластинок (мультиморф), рис. 3.26.

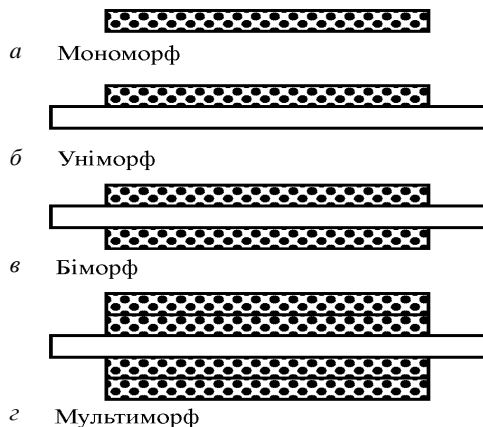


Рис. 3.26. Різні типи вигинних актюаторів

Вигинні актюатори (біморфи і ін.) розвивають невелику силу, але дають чимале переміщення (сотні мікронів). У цілому вигинні актюатори відносяться до групи малопотужних.

Однак натеper існують актюатори з новим типом пластинчастого біморфу. Металеві рамки забороняють поперечну деформацію і тому значно посилюють поздовжню деформацію («муні» актюатор, рис. 3.27). Такі актюатори можуть забезпечувати силу 1 Н за величиною зміщення більш як 1 мм.

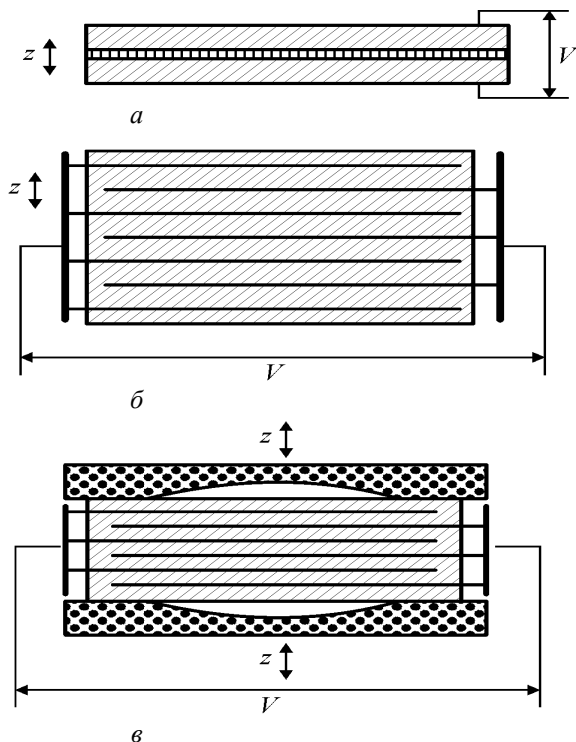


Рис. 3.27. Різні конструкції керамічних осьових актюаторів:  
а – одношаровий, б – багатшаровий, в – «муні»

Здобутком сучасної технології багатшарових п'єзоелементів стали п'єзоелектричні струменеві принтери. Вони мають низьку вартість, працюють майже безшумно з відмінною можливістю відтворення кольору. Матриця мікротрубок цих принтерів забезпечує якісне зображення. Кожна трубка працює за принципом шприцу, а його стискання (для впрыскування чорнил) провадиться вигином

п'єзоплівки. Одна з принципових конструкцій елементу п'єзопринтера показана на рис. 3.28.

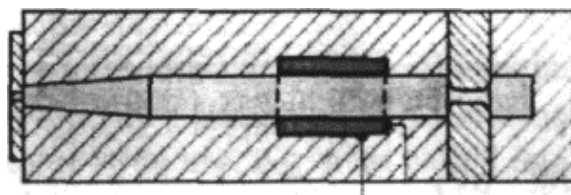


Рис. 3.28. Елемент п'єзоелектричного струменевого принтера

### ***3.3.3. П'єзоелектричні мікропозиціонери***

Важлива властивість діелектриків, що мають велику електрострикцію, – це можливість одержання електрично-керованих механічних деформацій. Відносна деформація  $\Delta l/l$  у сильних електричних полях у п'єзо- і електрострикційній кераміці може досягати  $10^{-3}$ , причому електромеханічні елементи, зазвичай з'єднані в батареї для зниження керуючої напруги, можуть розвивати значні зусилля (до декількох тонн). Такі мікропозиціонери – пристрої з електрично керованим механічним зміщенням – використовують у системах оптичного зв'язку й оптичному приладобудуванні, оскільки електрично керовані механічні зрушення порівняні або навіть перевищують оптичну довжину хвилі. Зокрема, вони незамінні для розроблення багатоелементних орбітальних телескопів з апертурою в десятки метрів.

На відміну від п'єзокераміки, у якій електромеханічна деформація відбувається з помітним гістерезисом (рис. 3.29, *а*), електрострикція у параелектриках не має гістерезису, а в сегнетоелектриках з розмитим фазовим переходом (рис. 3.29, *б*) деформація супроводжується незначним гістерезисом. При цьому останні вирізняються досить широким температурним діапазоном (параелектричний елемент стабільно працює тільки в разі стабілізації його температури).



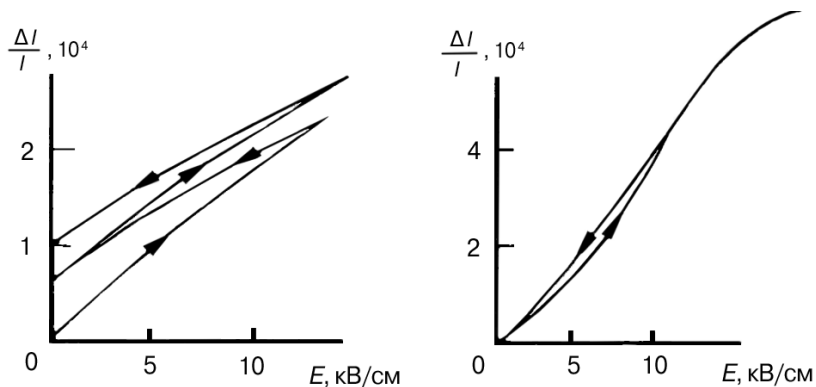


Рис. 3.29. Порівняння п'єзоелектричної деформації в сильному електричному полі в п'єзокераміці типу PZT (а) і електрострикційній кераміці з розмитим ФП (б)

### 3.3.4. П'єзоелектричні двигуни (мотори)

У п'єзоелектричних двигунах механічні коливання п'єзопластинок перетворюються в обертальний рух ротора, тобто ніяких дровових обмоток або магнітних полів у таких двигунах немає. Основний матеріал для п'єзодвигунів – поляризована п'єзокераміка. Місце контакту коливної керамічної пластини з обертовим ротором виконують з твердих матеріалів (металів або металокераміки), стійких до зносу: від довговічності цього механічного контакту залежить термін служби п'єзодвигунів.

Перші ультразвукові п'єзоелектричні мотори були винайдені в Національному технічному університеті України «КПІ» В.В. Лавриненко. Потім були розроблені різні двигуни: нереверсивні і реверсивні, з п'єзоелектричним пасивним ротором і активним статором, з п'єзоелектричним активним ротором і пасивним статором, з електричним збудженням коливань одного і двох типів тощо.

Найпростіша схема п'єзодвигуна показана на рис. 3.30. П'єзокерамічний привод двигуна живиться змінною напругою на резонансній частоті п'єзоелементу, розташованому в статорі пристрою. Дотичні напруження виникають в інтерфейсі між статором і

ротором (у разі безпосереднього контакту). Ці напруження породжені еліптичним рухом поверхні статора і залежать від тертя в зоні контакту.

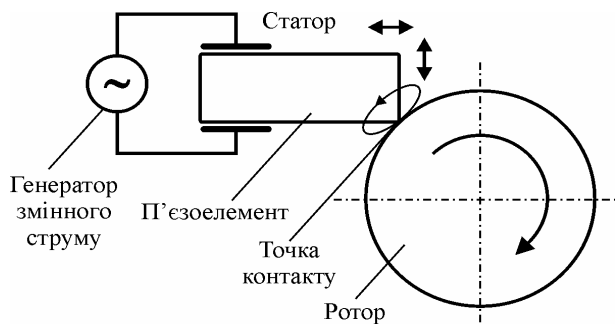
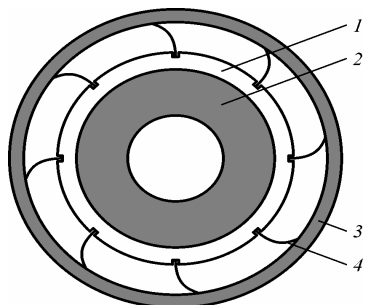


Рис. 3.30. Схема першого п'єзокерамічного двигуна В.В. Лавриненко

Натепер у НТУУ «КПІ» виготовляються як високопотужні п'єзодвигуни, так і низькопотужні але високостабільні двигуни (з кутовою роздільною здатністю 0,1–1,0 кут. сек). Це дозволяє створювати мікросистеми з унікальними технічними характеристиками. Побудовані на основі п'єзодвигунів маніпулятори для біологічних досліджень з клітинами використовуються в біотехнології, цитології, генній інженерії, репродуктивної біології та медицини, нейробіології, мікрофізіології та багатьох інших областях.

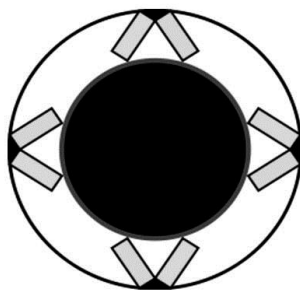
На рис. 3.31 наведена схема такого п'єзодвигуна. Вона включає кільцевий п'єзоелемент, вбудований у сталю оболонку, на якій встановлені штовхачі, що впираються у внутрішню частину ротора. Працює такий п'єзодвигун наступним чином. При підключенні п'єзоелемента до джерела зовнішнього збудження в ньому виникають акустичні радіальні резонансні коливання. За рахунок резонансного узгодження радіальних частот п'єзоелемента і оболонки ці коливання практично без ослаблення передаються у штовхачі, які фрикційно взаємодіють із ротором і обертають його.



*Рис. 3.31.* Схема п'єзодвигуна із складовим статором-осцилятором:  
 1 – тонка сталевий бандаж; 2 – кільцевий п'єзоелемент,  
 3 – ротор; 4 – штовхачі

П'єзоелемент зроблений із п'єзокераміки, оболонка виконана зі сталі. Штовхачі встановлені в пази оболонки і закріплені за допомогою компаунда на основі епоксидної смоли. Оскільки такий компаунд є гарним звукопровідним матеріалом, то наявністю пазів можна знехтувати. Використання таких складових статорів-осциляторів незначно змінює добротність п'єзоелемента.

На основі п'єзоелементів можна зробити також простий кроковий двигун. Декілька кутових п'єзоелектричних перетворювачів об'єднуються у систему, показану на рис. 3.32. Ротор покритий тонким шаром м'якого матеріалу (наприклад, поліуретаном). П'єзоелементи штовхають ротор що призводить до його руху. Ця конструкція не здатна на такі малі кроки, як більш складні конструкції, але у ній можна досягати досить високу швидкість обертання.



*Рис. 3.32.* П'єзоелектричний кроковий двигун

У двигунах можуть бути використані різні коливання п'єзоелементів: стискання-розтягання, вигину, зсувні, крутильні та радіальні коливання. Поєднання цих видів коливань дало змогу створити велику кількість різних конструкцій п'єзодвигунів, багато з яких натепер тільки проходять інженерну перевірку. Велике значення має розроблення більш зносостійких матеріалів, що дозволить довести ресурс п'єзодвигуна до сучасного рівня.

У електронних пристроях п'єзодвигуни застосовують у годинниках і фотоапаратах, у стрічкопротягувальному й інших механічних приводах магнітофонів та електрофонів. Їх також використовують у робототехніці. Переваги п'єзодвигунів – економічність і простота конструкції, висока стабільність ходу, здатність до миттєвого ввімкнення і зупинки, а також відсутність магнітних полів (що особливо важливо для електромеханічних пристроїв магнітного запису).

Існуючий рівень розроблення п'єзокерамічних, надтвердих і зносостійких матеріалів обмежує застосування п'єзодвигунів потужністю до 500 Вт. Однак аналіз параметрів цих пристроїв порівняно з електромагнітними двигунами подібних призначень однозначно вказує на істотну перспективність застосування п'єзодвигунів у сучасних електронних пристроях, включаючи системи автоматизації і побутову техніку.

Головною перевагою п'єзоелектричних двигунів є відсутність індукційних обмоток (виготовлених у звичайних електромагнітних двигунах з мідного або алюмінієвого проводу та спеціального набірного сердечника). Робочим елементом у них є п'єзоелектрична кераміка, перетворююча електричну енергію в механічну з високим ККД, що перевищує в окремих видів двигунів 90%. Це дозволяє отримувати унікальні прилади, в яких електричні коливання прямо перетворюються в обертальний рух ротора, при цьому зусилля, що розвивається на осі такого двигуна може бути великим, що не потрібно застосування будь-якого механічного редуктора для підвищення обертового моменту.

П'єзоелектричні двигуни мають значно менші габарити і масу в порівнянні з аналогічними по силових характеристиках електромагнітними двигунами. Відсутність обмоток, просочених клеєм, робить їх придатними для використання в умовах вакууму. П'єзоелектричні двигуни характеризуються значним моментом са-

могальмування. Це дозволяє забезпечувати дуже малі дискретні кутові переміщення (від одиниць кутових секунд) без застосування будь-яких спеціальних заходів. Така властивість пов'язана з квазі-безперервним характером роботи п'єзодвигуна. Дійсно, п'єзоелемент, який перетворює електричні коливання в механічні, живиться не постійною, а змінною напругою резонансної частоти. Якщо подавати один або два імпульси, то можна отримати дуже маленьке кутове переміщення ротора. Наприклад, деякі зразки п'єзоелектричних двигунів, що мають робочу частоту обертання 1–10 об/сек за подачею одиночного імпульсу на обкладки п'єзоелемента дають кутове переміщення ротора в 0,1–4 кутових секунд.

Тому п'єзоелектричні двигуни з успіхом використовуються у тих областях техніки, де необхідно досягнення мінімальних кутових переміщень. Наприклад, в астрономії та в космічних дослідженнях там, де потрібна точна орієнтування за досить малим об'єктом (зірками); в прискорювачах заряджених частинок, де необхідно утримувати енергетичний пучок у строго заданих геометричних координатах; у наукових дослідженнях під час вивчення кристалографічної структури (орієнтування головки гоніометра); у робототехніці і т.д. Такі пристрої мають безсумнівну перспективу застосування у комп'ютерах, оскільки їх застосування дозволить на існуючих магнітних дисках підвищити щільність запису. За рахунок підвищення точності позиціонування голівки, що зчитує інформацію, можна збільшити обсяг пам'яті, принаймні, удвічі за збереженням інших характеристик комп'ютера.

## Резюме

1. Обернений п'єзоэффект застосовують для перетворення електричної енергії у механічну, здебільшого – для *генерації* звуку та ультразвуку в рідкому або повітряному середовищі.

2. У якості випромінювачів ультразвуку застосовують переважно п'єзокераміку з високим коефіцієнтом електромеханічного зв'язку та великою механічною добротністю. Такі випромінювачі використовують в ультразвуковій гідролокації та в далекому підвідному зв'язку.

3. П'єзоелектричні приводи – *актюатори* – знаходять широке застосування як в електроніці і сучасному приладобудуванні, так і робототехніці і машинобудуванні. Актюатори засновані на принципі оберненого п'єзоefекту і призначені для перетворення електричних величин (напруги чи заряду) у механічне переміщення робочого тіла.

4. П'єзоелектричні актюатори відрізняються *точністю переміщення*. Саме тому вони актюатори застосовуються у тунельному та атомно-силовому мікроскопах, що добре відомі своєю високою (атомною) роздільною здатністю. Другою перевагою п'єзоелектричних актюаторів є їх висока швидкість відгуку. Ця унікальна властивість разом із багатошаровою технологією актюаторів відкриває для них важливі застосування.

5. Головною перевагою п'єзоелектричних *двигунів* є відсутність індукційних обмоток (виготовлених у звичайних електромагнітних двигунах з мідного або алюмінієвого проводу та спеціального набірної сердечника). Робочим елементом у них є п'єзоелектрична кераміка, перетворююча електричну енергію в механічну з високим ККД (90%), що перевищує цей параметр багатьох видів двигунів.

### **3.4. П'єзоелектричні пристрої засновані на резонансі**

Акустичний резонанс, порушуваний електричним способом за рахунок п'єзоefекту, використовують у різних пристроях електронної техніки. П'єзоелектричні резонатори застосовують у радіотехніці вже понад 80 років. Їх основне призначення – стабілізація частоти радіотехнічних генераторів. Мініатюрні кварцові стабілізатори частоти застосовують у більшості годинників, мобільних телефонів та комп'ютерів.

#### **3.4.1. Стабілізатори частоти**

Добротність і стабільність п'єзрезонаторів можуть бути дуже високими. Це дозволяє застосовувати їх як датчики у різних приладах (за допомогою яких виміряють тиск, прискорення, переміщення, температуру та швидкість потоків газів і рідин, визнача-

ють їх хімічний склад і т. ін.), оскільки параметри навколишнього середовища впливають на добротність і власну частоту резонатора.

Основним матеріалом для п'єзореzonаторів протягом десятиліть був і залишається монокристалічний кварц. Раніше для виготовлення резонаторів використовували природний кварц (гірський криштал). Тепер кварц одержують штучно гідротермальним способом. Різні за конструкцією кварцові резонатори можуть перекривати діапазон частот  $10^3$ – $10^9$  Гц. У них використовують не тільки прості коливання типу «стискання-розтягання» кварцових пластинок за довжиною, шириною або товщиною, але також згинання, крутильні або зсувні коливання складних за конструкцією резонаторів.

Широту застосування кварцу зумовлено рідкісним поєднанням у ньому унікальних властивостей, що забезпечують досягнення механічної добротності до  $Q_m \sim 10^7$  і більше з наявністю ряду кристалографічних орієнтацій (зрізів), що вкрай мало змінюють резонансну частоту в експлуатаційних інтервалах температур. Сучасні кварцові резонатори забезпечують тривалу стабільність частоти до  $10^{-8}$ , а короткочасну стабільність – ще на два-три порядки вище. Високий рівень технології вирощування кварцу і виготовлення з нього резонаторів, зокрема мікромініатюрних (наприклад, для електронних годинників), робить його майже незамінним у пристроях стабілізації частоти і прецизійних вузькосмугових фільтрах. Для підвищення термостабільності п'єзоелементів пластинки кварцу вирізують під кутом  $5^\circ$  до осі  $X$ : цей зріз позначають як  $5^\circ X$ . У спе-

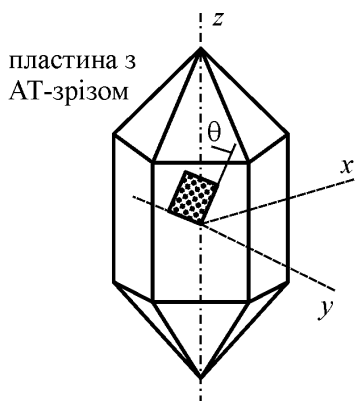


Рис. 3.33. Пластина з термостабільним АТ зрізом кварцу

ціальних цілях застосовують також зрізи  $18^\circ X$  та ін. Найбільше термостабільним є  $AT$ -зріз кварцу, коли пластинки вирізують уздовж осі  $X$  під кутом  $35^\circ$  до осі  $Z$ . Останнім часом набув поширення інший подвійно повернений  $ST$ -зріз

### 3.4.2. П'єзоелектричні трансформатори

Резонансні властивості електромеханічних приладів використовуються у п'єзотрансформаторах. Ці прилади у радіоелектронних пристроях виграють роль малопотужних і малогабаритних джерел електричної енергії. Від електромагнітних трансформаторів їх відрізняє схема перетворення енергії: «електрична – акустична – електрична», що зумовлює істотне спрощення конструкції п'єзотрансформатора (рис. 3.34), у якому немає яких-небудь провідів або обмоток, необхідних у електромагнітних трансформаторах.

За особливостями застосування і конструктивного використання розрізняють п'єзоелектричні трансформатори напруги і струму. Найбільш загальна характеристика п'єзотрансформаторів – значення п'єзодобротності, що визначає їх ККД:  $G_{31} = k_{31}Q_m$ , де  $k_{31}$  – коефіцієнт поперечного електромеханічного зв'язку;  $Q_m$  – механічна добротність для поперечних коливань п'єзоелемента.

Як робочий матеріал у п'єзотрансформаторах використовують різні види п'єзоелектричної кераміки, оскільки саме п'єзокераміка дозволяє конструктивно поєднувати в одній пластині (диску, стрижні) обидва елементи п'єзотрансформатора – збудник і генератор. Це зумовлено технологічною можливістю диференційованого завдання орієнтації вектора п'єзоелектричної поляризації в процесі виготовлення компонентів відповідних моноблокових керамічних п'єзоелементів.

П'єзоелектрична пластинка-трансформатор у найпростішому випадку має дві пари електродів – збуджувач і генератор. Використовуючи обернений п'єзоэффект, збуджувач створює в пластинці механічну деформацію, що охоплює у вигляді резонансної хвилі весь об'єм п'єзоелемента (п'єзотрансформатори працюють у режимі акустичного резонансу). У генераторній секції п'єзотрансформатора, у результаті вже прямого п'єзоэффекту, виникає змінний сигнал, гальванічним способом розділений із входною напругою. Загальна характеристика п'єзотрансформаторів залежить від елект-



ричної добротності, що визначає їх ККД, а також залежить від коефіцієнта електромеханічного зв'язку та механічної добротності конкретного п'єзоелектричного матеріалу та типу виду коливань.

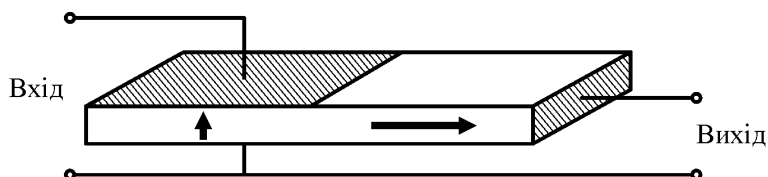


Рис. 3.34. Найпростіший макет п'єзотрансформатора

Використання сучасних п'єзокерамічних матеріалів дозволяє реалізувати значення коефіцієнта трансформації за напругою понад 1000, що забезпечує отримання вихідної напруги вище 10 кВ. Крім режиму *трансформатора напруги*, ці пристрої успішно застосовуються і як *трансформатори електричного струму*.

Класифікація п'єзотрансформаторів за робочою частотою така:

1. Низькочастотні п'єзотрансформатори, розраховані на резонансну частоту  $f_p < 10$  кГц, зокрема на промислові частоти 1000, 400 і 50 Гц. Використовувані в них низькочастотні п'єзоелементи працюють на коливаннях вигину. Розрізняють біморфні та багатошарові прилади, механічно вільні або механічно навантажені (для зменшення робочої частоти).

2. Середньочастотні п'єзотрансформатори на діапазон  $f_p = 10\text{--}500$  кГц з одношаровими або багатошаровими п'єзоелементами, що працюють на поздовжніх акустичних коливаннях основної моди або на вищих модах коливань.

3. Високочастотні п'єзотрансформатори на діапазон  $f_p > 500$  кГц. У них використовуються тонкі п'єзопластинки на вищих модах поздовжніх акустичних коливань по ширині, або ж багатошарові конструкції, що працюють на коливаннях по товщині п'єзоелемента.

За потужністю, переданою на навантаження, відокремлюють такі конструкції п'єзотрансформаторів:

- 1) малопотужні (до 1 Вт); у них зазвичай використовуються одношарові п'єзоелементи з власною масою менше від одного грама;

2) середньої потужності (1–50 Вт); це однокасетні п'єзотрансформатори, що містять 1–6 п'єзоелементів;

3) великої потужності (понад 50 Вт); являють собою складені разом багатокасетні п'єзотрансформатори.

Питома передана потужність п'єзотрансформаторів становить 1–10 Вт/г або 15–75 Вт/см<sup>3</sup>, за значенням ККД = 90–98 %. Відомі також конструкції комбінованих п'єзотрансформаторів, що поєднують обидва основні типи трансформаторів, але вони набагато складніші і не набули належного поширення в техніці. Основна галузь застосування п'єзотрансформаторів – вторинні джерела електричного живлення радіоелектронних пристроїв. П'єзотрансформатори використовуються також у генераторах високої напруги для газорозрядних ламп.

### 3.4.3. Прецизійні резонансні датчики

На основі п'єзоелектричного ефекту реалізовані резонансні прецизійні *датчики сили*, як активні, так і пасивні. П'єзоелектричні пристрої не можуть вимірювати стаціонарні процеси. Це означає, що п'єзоелектричні датчики сили перетворюють лише *зміну сили* у перемінний електричний сигнал, але вони ніяк не реагують на постійне значення зовнішньої сили.

Діапазон виміру залежить від частоти механічного резонансу застосовуваного п'єзоелектричного кристала, наприклад, кварцу. Принцип дії таких датчиків заснований на тому, що при механічному навантаженні кварцових кристалів певних зрізів, використовуваних як резонаторів в електронних генераторах, відбувається зрушення їх резонансної частоти. Вираз для власної частоти п'єзоелектричного генератора має вигляд:

$$f_n = \frac{n}{2l} \sqrt{\frac{c}{\rho}},$$

де  $n$  – номер гармоніки,  $l$  – геометричний параметр, що визначає резонансну частоту (наприклад, товщина відносно великий і тонкої пластинки або довжина тонкого довгого стрижня),  $c$  – коефіцієнт пружної деформації (наприклад, коефіцієнт жорсткості під час зсу-

ву вздовж товщини пластини або модуль Юнга у разі тонкого стрижня), а  $\rho$  – щільність п'єзоелектрика.

Частотний зсув виникає через залежність деяких параметрів кристала від величини зовнішніх сил. Наприклад, у наведеному рівнянні коефіцієнт жорсткості  $c$  з залежить від прикладеного навантаження, тоді як щільність  $\rho$  і геометричний параметр  $l$  змінюються в цих умовах незначно. Для кожного зрізу кристала існують такі напрямки, уздовж яких спостерігається максимальна чутливість п'єзореzonатора. Для розробки генераторів резонансних сенсорів сили був застосований дисковий резонатор з діаметральною дією сил, рис. 3.35.

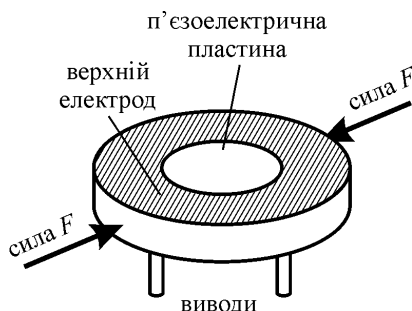


Рис. 3.35. П'єзоелектричний дисковий резонатор, застосовуваний в діаметральному датчику сили

## Резюме

1. Резонансні п'єзоперетворювачі енергії використовують як обернений, так і прямий п'єзоефект. Такі перетворювачі широко використовують у пристроях, які в результаті оберненого п'єзоефекту перетворюють високочастотний електричний струм або в енергію пружних хвиль, або в механічне обертання ротора двигуна, або в поступальне переміщення магнітної стрічки у відеоманітофоні і т. ін.

2. Широко застосовуються *п'єзоелектричні трансформатори*, які дозволяють ефективно замінювати трудомісткі і не завжди допустимі за масгабаритними параметрами електромагнітні трансфо-

рматори. У них і пряме, й обернене перетворення електроенергії здійснюється у результаті використання прямого й оберненого п'єзоефектів. Ці пристрої працюють переважно у резонансному режимі.

3. Принцип дії п'єзрезонансних датчиків заснований на тому, що при механічному навантаженні резонуючих кристалів – резонаторів в електронних генераторах, відбувається зрушення їх резонансної частоти. Резонансні датчики здатні з великою точністю вимірювати механічні параметри і навіть хімічний склад середовища, у якому вони коливаються.

### **3.5. П'єзоелектричні перетворювачі сигналів**

В електроніці й радіотехніці широкого застосування набули п'єзоелектричні *перетворювачі сигналів*, у яких використовується як прямий, так і обернений ефект. Ці пристрої можуть працювати як у режимі стоячих пружних хвиль (у разі п'єзрезонансу), так і в режимі біжучих хвиль, причому в різних пристроях використовуються як об'ємні, так і поверхневі акустичні хвилі.

П'єзоперетворювачі електричних сигналів (резонатори, фільтри, лінії затримки сигналів, пристрої згортки сигналів і т. ін.) поділяють на дві основні групи, що використовують відповідно *об'ємні* акустичні хвилі і *поверхневі* акустичні хвилі. У перетворювачах першої групи використовуються резонансні властивості й особливості поширення пружних хвиль в об'ємі п'єзоелектрика. Перетворювачі другої групи сигналів ґрунтуються на амплітудно-фазових змінах спектрів сигналів, що відбуваються унаслідок збудження, поширення і детектування акустичних хвиль у тонкому приповерхневому шарі п'єзоелектрика.

#### **3.5.1. П'єзоелектричні фільтри**

Важлива галузь застосування п'єзоелектриків – це п'єзоелектричні фільтри. Фільтри на об'ємних хвилях являють собою резонансні пристрої, використовувані для селекції сигналів. За принципом роботи їх класифікують на трансфільтри та фільтри на «захопленні» енергії.

Конструкції трансфільтрів подібні до конструкцій п'єзо-трансформаторів. Їх частотний діапазон – від десятків кілогерців до десятків мегагерців і більше, хоча за більшої частоти в п'єзокераміці збільшуються діелектричні втрати. Такі фільтри (смугові або режекторні) у режимі пропускання забезпечують загасання сигналу менше 3 дБ, а у режимі загасання – понад 30 дБ. Залежно від технічних вимог до фільтра акустичні коливання у п'єзоелектричній пластинці збуджуються по ширині, довжині або товщині. Застосовують також склеювання декількох пластинок, що забезпечує порушення зсувних, згинальних або крутильних коливань.

У фільтрах, побудованих за принципом «захоплення» енергії, які також називають *монолітними*, електроди на п'єзоелектричну пластинку наносять так, щоб енергія механічних коливань локалізувалася тільки в піделектродній ділянці, рис. 3.36).

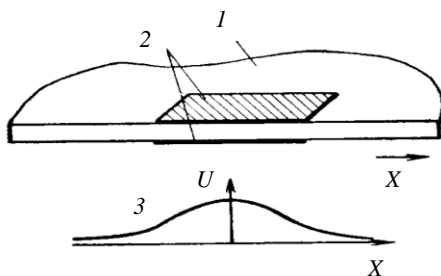


Рис. 3.36. Фрагмент п'єзофільтра на «захопленні» енергії:  
1 – кристал; 2 – електроди; 3 – розподіл амплітуди п'єзоколивань

Цьому сприяє обрана орієнтація зрізів монокристала або спеціальна поляризація п'єзокераміки. У піделектродній ділянці утворюється резонатор, геометричні розміри якого, поряд з п'єзомодулем діелектрика, визначають резонансну частоту і смугу пропускання п'єзофільтру. Кілька резонаторів, сформованих на одній і тій же пластині, дозволяють розширити смугу і сформувати частотну характеристику фільтра із «захопленням» енергії. Акустичний зв'язок між сусідніми резонаторами регулюється їх формою і відстанню між ними. Це дозволяє, застосовуючи сучасну планарну

технологію нанесення електродів, виготовляти фільтри з різними характеристиками.

Прецизійні фільтри на «захопленні» енергії виготовляють здебільшого з термостабільного  $AT$ -зрізу монокристалічного кварцу. П'єзоматеріалом для монологічних фільтрів в апаратурі широкого застосування (де не потрібно особливої стабільності параметрів) служить різного типу п'єзокераміка. Перспективними кристалами для високостабільних фільтрів є берлініт  $AlPO_4$ , танталат літію  $LiTaO_3$  і тетраборат літію  $Li_2B_4O_7$ . Висока термостабільність (така ж як і у кварці) цих п'єзоелектриків та високі значення коефіцієнтів електромеханічного зв'язку дозволяють істотно поліпшити характеристики монологічних фільтрів, зокрема ширину смуги пропускання.

Для оцінювання ефективності п'єзоелектриків, використовуваних у фільтрових пристроях, необхідно розрізняти їх застосування як у широкосмугових, так і вузькосмугових фільтрах. У першому випадку матеріал повинен мати високий коефіцієнт електромеханічного зв'язку, що залежить, у свою чергу, від значення п'єзоефіцієнта. До значень механічної добротності та зміни частоти в разі підвищення температури ставлять порівняно невисокі вимоги, обмежені припустимими змінами загасання фільтра в заданому діапазоні температур у смузі пропускання і поза цією смугою.

У другому випадку необхідно забезпечити високу добротність п'єзоелектрика зі збереженням малого або навіть нульового значення ТКЧ. Крім того, резонатори вузькосмугових фільтрів мають бути позбавлені додаткових резонансів у досить широкій смузі поблизу основної частоти. Це ще більше ускладнює вибір орієнтації та співвідношення геометричних розмірів для цих резонаторів. Відомо, що резонансна частота пластини (стрижня) залежить від геометричних розмірів, щільності та коефіцієнта пружної піддатливості пропорційно лінійному й об'ємному коефіцієнтам матеріалу для відповідного виду коливань. Геометричні розміри змінюються залежно від температурного розширення, що зазвичай на два-три порядки менший від температурних коефіцієнтів пружних постійних. Тому величина зміни частоти в разі підвищення температури, або ТКЧ, переважно визначають значеннями температурних коефіцієнтів пружної піддатливості. Установлено, що зрізи з нульовим значенням ТКЧ можна отримати в кристалах, що мають різні знаки коефіцієнтів  $s_{\lambda\mu}$ .

У широкосмугових п'єзоелектричних фільтрах успішно використовують кристали танталату літію і почасти берлініту з істотно більшим коефіцієнтом електромеханічного зв'язку, ніж кварц, за наявності зрізів з нульовими ТКЧ і високою механічною добротністю. Широкому застосуванню кристалів тетраборату літію перешкоджають труднощі технології їх вирощування.

### ***3.5.2. Ультразвукові лінії затримки***

Принцип роботи ультразвукових ліній затримки (ЛЗ) полягає в тому, що електричний сигнал за допомогою електромеханічного перетворювача перетворюється у механічні коливання, які потім розповсюджуються у вигляді пружних хвиль за певним напрямом через звукопровідник, а потім знову перетворюються в електричний сигнал. Час затримки вихідного сигналу відносно вхідного визначається акустичними параметрами середовища звукопровідника, його розмірами і конфігурацією і типом хвиль.

Акустичні хвилі, використовувані у ЛЗ, можуть бути різних видів і типів – поверхневі та об'ємні, поперечні (хвилі зсуву), поздовжні (хвилі стиснення), крутильні хвилі. За типом використовованого звукопровідника ЛЗ поділяються на хвильовідні (стрічкові та дротяні) і, більш прості у виготовленні, ЛЗ з багаторазовими відображеннями (з прямим ходом променя, згорнуті, багатокутні, клиновидні).

У якості електромеханічних перетворювачів застосовуються зазвичай п'єзоелектричні перетворювачі. Для затримки НВЧ сигналів виникає необхідність транспортувати спектр вхідного сигналу в області більш низьких акустичних частот, а потім відновити сигнал, в цьому випадку на вході і на виході встановлюються перетворювачі частоти. Оскільки обидва перетворювача працюють з одним високостабільним гетеродином, то на практиці можна вважати, що спектр вихідного сигналу ідентичний спектру вхідного.

Ультразвукові ЛЗ мають затримку від часток мілісекунди до десятків мілісекунд і використовуються для затримки сигналу кольоровості у телевізійних приймачах, в якості заходів тимчасового інтервалу у вимірювальній техніці, в якості калібраторів відстані (або висоти) для радіолокаційних і радіонавігаційних пристроїв, як запам'ятовуючі пристрої в обчислювальній і радіолокаційної техніці та в інших цілях.

### 3.5.3. Поверхневі акустичні хвилі в п'єзоелектриках

Акустоелектроніка, починаючи з 60-х років, стала одним з найрозвиненіших напрямів у техніці перетворення й аналогової математичної обробки радіосигналів у широкому діапазоні частот і реальному масштабі часу. Акустоелектроніка обумовлена особливостями поширення звуку (порівняно зі швидкістю світла) і низьким загасанням ультразвуку у високочастотних монокристалічних коливальних системах.

Найбільшого розвитку останнім часом набули акустоелектронні пристрої, використовувані у пристроях на поверхневих акустичних хвилях (ПАХ), а також в радіоелектроніці, автоматичній, телебаченні та зв'язку. Питання техніки і теорії ПАХ докладно розглянуто в спеціальній літературі. У межах цього видання подається тільки коротка характеристика основних галузей застосування пристроїв на ПАХ, відомості про найважливіші властивості найбільш використовуваних у них матеріалів і дано оцінки тенденцій подальшого розвитку.

Основні елементи акустоелектронних радіокомпонентів – це перетворювачі ПАХ і елементи акустичного тракту. Перетворювачі ПАХ – це передусім електродні перетворювачі періодичного типу (однофазні) або зустрічно-штиркового типу (двофазні). Їх виготовляють методами фотолітографії, і вони забезпечують роботу пристроїв на ПАХ у діапазоні  $10^6 \dots 10^9$  Гц (рис. 3.37).

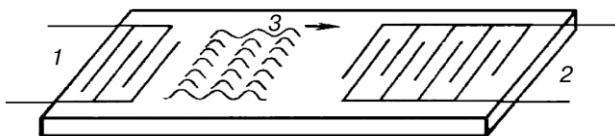


Рис. 3.37. Принципова схема фільтра на ПАВ:  
1 – гребінчастий збудник ПАВ; 2 – вихідна гребінка;  
3 – схематичне зображення цугу поверхневих хвиль

Дія електродних перетворювачів ґрунтується на порушенні в п'єзоелектричному кристалі пружних деформацій унаслідок п'єзоэффекту, створеного додаванням до системи електричних полів, що змінюються у просторі й часі. Ці пружні деформації поширю-



ються від електродних ґраток у вигляді поверхневих і об'ємних хвиль і супроводжуються змінним електричним полем. Варіювання параметрів перетворювачів створює одну з можливостей керування параметрами пристроїв.

До елементів акустичного тракту належать перевипромінювачі та відбивачі ПАХ, акустичні хвилеводи, лінзи та інші елементи, використання яких у сукупності дозволяє синтезувати пристрої із заданими характеристиками. Типовими перевипромінювачами ПАХ є односпрямовані багатосмугові та двоспрямовані зустрічно-штирові відгалужувачі. Конструктивні варіанти виконання цих елементів акустичного тракту різноманітні та продовжують безупинно розвиватися.

Одними з перших розроблені та відносно широко застосовуються різні типи ліній затримки електричних сигналів: лінії з фіксованою затримкою та лінії з регульованою затримкою, багатовідвідні та дисперсійні лінії. Кожний з типів ліній затримки сигналу має свої галузі застосування (їх подано в спеціальній літературі).

Із пристроїв на ПАХ широко використовують різні смугові фільтри. Наприклад, телевізійні фільтри проміжної частоти випускаються в кількості мільйонів штук за невисокої вартості. Смугові фільтри на ПАХ широко використовують у діапазоні частот 0,1–4 ГГц, тобто перекривають метровий і дециметровий діапазони за досить широкого діапазону відносної смуги пропускання, що в разі потреби змінюється у межах 0,01–100 %. За цих умов внесені фільтром втрати енергії досить малі через ослаблення відбитих сигналів.

У кожному конкретному випадку розробники пристроїв повинні обирати оптимальні параметри. Сучасний рівень розрахунку конструкцій приладів і технологічні можливості виробництва використовуваних матеріалів дозволяють успішно вирішувати ці завдання, включаючи проектування і використання резонаторів на ПАХ, що успішно конкурують з інтегральними (монолітними) п'єзоелектричними фільтрами.

Ще одна група елементів тракту оброблення сигналів – акустичні трансформатори, розгалужувачі й суматори сигналів, акустичні фазообертачі й акустичні атенюатори. Ці пристрої використовують в багатофункціональних пристроях обробки сигналу для виконання найбільш поширених операцій, відображених у їх назвах, тобто енергетичне узгодження в тракті поширення сигналів, їх розгалуження і підсумовування, а також задані зміни амплітуди і фази

сигналів. Такі переваги пристрою на ПАХ перед звичайними радіокомпонентами, як висока технологічність і відтворюваність характеристик за малого власного енергоспоживання, зумовили посилену увагу до розширення можливостей їх використання.

Сукупність наведених елементів акустoeлектронних трактів забезпечила можливість створення багатофункціональних пристроїв обробки сигналів. До таких пристроїв належать, наприклад багатоканальний преселектор, виконаний на звукопроводі з ніобату літію; адаптивний багатоканальний фільтр, що здійснює вибіркoву зміну амплітуд складового сигналу; режекторний фільтр зі змінюваною частотою і глибиною режекції; узгоджувальні фільтри модульованих за фазою або частотою сигналів, зокрема використовувані для досягнення високих коефіцієнтів стискання сигналу за високого рівня пригнічення бічних пелюсток.

Один з перспективних напрямів розвитку техніки пристроїв на ПАХ – розроблення генераторів сигналів. Власні частоти ПАХ генераторів, виготовлених методами оптичної фотолітографії, можуть досягати 14 ГГц, а в разі використання електронно-променевої і рентгенівської технології – 10 ГГц, що зовсім недоступно для кварцових резонаторів на об'ємних хвилях. В такому разі вдається реалізувати ПАХ резонатори з ТКЧ близько  $10^{-6}$  і більше.

Особливе місце посідають пристрої згортки та кореляції сигналів на ПАХ, які використовують акустичну нелінійність п'єзоелектрика, що виникає в системі «п'єзоелектрик–напівпровідник». Конвольвери-корелятори на ПАХ успішно застосовують у радіолокації й автоматиці для оброблення великих потоків інформації в реальному масштабі часу.

Заслугує на увагу і застосування в техніці записування сигналу телебачення зі звуковим супроводом за допомогою ПАХ рекордера. Як рекордер використовують тригранну пірамідальну голку з ніобату літію з площею вершини  $10 \text{ мкм}^2$  і системою зустрічно-штирових перетворювачів на гранях піраміди. Густина потужності, що досягається на кінці голки, досягає  $12 \text{ кВт/см}^2$ . Запис здійснюється поєднанням трьох механізмів: розігрівом кінця голки високою концентрацією енергії ПАХ з наступною передачею її в термопластичне середовище для запису поряд з механічними деформаціями матеріалу коливною голкою. Зміщення кінця голки з ніобату літію, збудженої на частоті 7,2 МГц, становить 100 нм, що забезпечує за-

писування відеосигналу і квадрофонічний звуковий супровід. Успішно випробовано й дюралеву голку з напиленими на неї ПАХ перетворювачами з оксиду цинку.

Сучасний рівень розроблення і використання основних матеріалів акустоелектроніки, вироблених серійно або підготованих для цього, досить високий. До стадії масового виробництва доведено ще порівняно невелику кількість матеріалів з оптимально поєднаними потрібними для практичного застосування властивостями.

Створено шаруваті системи типу «п'єзоелектрик з оптимальними ПАХ властивостями» на підкладці з напівпровідника або високоякісного діелектричного кристала. Слід відзначити перспективність для розроблення ПАХ структури нітриду алюмінію на лейкосапфірі. Становлять інтерес також виявлення екстремально низького загасання акустичних хвиль на 9,4 ГГц у нелінійно-оптичному кристалі, створеному на основі  $YAl_3B_4O_{12}$  і значне (на 20 %) зменшення швидкості звуку в оптичних хвилеводах з ніобату літію, що одночасно стають акустичними хвилеводами. Значно поліпшені характеристики ПАХ резонаторів на *ST*-зрізі кварцу: вони наближені до звичайних об'ємних резонаторів на *AT*-зрізі з підвищенням верхньої границі частот для ПАХ до 5 ГГц. Досягнуті характеристики ПАХ кварцових резонаторів хоча й уступають показникам класичних резонаторів на об'ємних коливаннях, але задовольняють більшість вимог практики за масагабаритного виграшу і кращої технологічності.

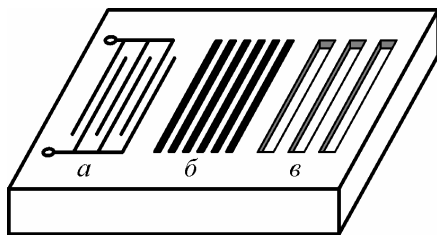
Виявлено нові фізичні механізми, наприклад, нелінійну взаємодію ПАХ у п'єзодіелектриках із вторинними електронами, що істотно підвищує нелінійність у шаруватій системі «п'єзоелектрик–напівпровідник». Використання цього типу взаємодії дозволило візуалізувати процес згортки, відкривши перспективу створення нового класу приладів на ПАХ з оптичним виходом. Показано також можливість низькопорогового параметричного збудження звуку НВЧ діапазону в неп'єзоелектричних твердих тілах, побудованих на електрострикційній нелінійності деяких діелектриків, що створює умови для подальшої мікромініатюризації електронних пристроїв і доводить доцільність розширення робіт у галузях електрострикційних матеріалів.

Досягнення розглянутих і багатьох інших технічно витончених результатів стало можливим завдяки таким чинникам: були розроблені й удосконалюються процеси синтезу вихідних речовин і

шихтових матеріалів із заданою стехіометрією і гранулометриєю (включаючи форму і характеристики поверхні прекурсорів); продовжує удосконалюватись і широко застосовуватись технологія кераміки гарячого й ізостатичного пресування; відбувся істотний прогрес в автоматизації процесів вирощування кристалів; різко поліпились процеси формоутворення робочих елементів, таких, як прецизійна розмірна обробка, іонна, електронна і лазерна обробка, літографія субмікронної здатності, спеціальні методи текстурування, поляризації і монодомінізації і т. ін.

Акустоелектронний пристрій зазвичай складається з електроакустичних перетворювачів і звукопроводів. Крім того, в ньому можуть застосовуватись відбивачі, резонатори, багатошарові електродні структури, акустичні хвилеводи, концентратори енергії та фокусуючі пристрої, а також активні, нелінійні і керуючі елементи.

П'єзоелектричні перетворювачі необхідні як для порушення, так і для прийому акустичних хвиль. На частотах до 100 МГц застосовуються п'єзоелектричні платівки, а на частотах вище 100 МГц – плівкові перетворювачі. У діапазоні частот 50–300 МГц звичайні також п'єзонепівпровідникові перетворювачі із замикаючим або дифузійним шаром. Гіперзвукові хвилі часто порушуються із поверхні п'єзоелектричного звукопровода, торець якого для цих цілей поміщають у зазор НВЧ-резонатора або в уповільнюючу НВЧ-систему. Для збудження і прийому ПАХ використовуються, головним чином, зустрічно-штирові перетворювачі (рис. 3.38, *а*), що представляють собою періодичну структуру металевих електродів, нанесених на п'єзоелектричний кристал.



*Рис. 3.38.* Елементи акустоелектроніки: *а* – зустрічно-штировий перетворювач ПАХ; *б* – металева відбиваюча решітка; *в* – система відбиваючих канавок.

У якості звукопроводів для пристроїв акустoeлектроніки застосовуються монокристали діелектриків, п'єзоелектриків, напівпровідників – залежно від призначення та характеристик пристрою (кварц, сапфір, ніобат літію та ін.). У ряді випадків необхідні резонансні системи на ПАХ, рис. 3.39.

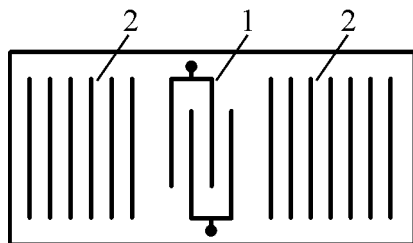


Рис. 3.39. Резонансна структура на ПАХ з одним перетворювачем:  
1 – перетворювач; 2 – система відбивачів (металеві  
електроди або канавки).

Для зміни напрямку поширення акустичного пучка в ультразвукових лініях затримки і ін. пристроях застосовуються відбивачі: для об'ємних хвиль це відполіровані вільні плоскі поверхні звукопровода, для ПАХ – решітки зі заданим періодом з металевих або діелектричних смужок або канавок в звукопроводу (рис. 3.38, б, в), встановлені перпендикулярно або похило до падаючої хвилі.

Відбиття об'ємних акустичних хвиль від граней кристалів дозволяє створювати п'єзокристалічні монолітні або плівкові резонатори. У діапазоні частот 0,5–30 МГц широко використовуються кварцові резонатори, їх добротність досягає  $10^6$ . У діапазоні частот 30–1000 МГц застосовуються системи ПАХ відбивачів, що дає змогу створювати резонатори з добротністю близько  $10^5$  і низькими втратами (біля 5 дБ). НВЧ резонатори на частоти до 10 ГГц створюють напыленням тонких епітаксійних п'єзоелектричних плівок CdS, ZnO або AlN на діелектричну підкладку.

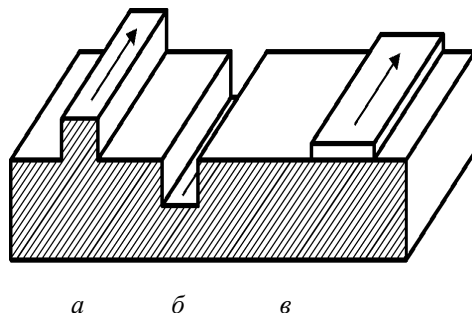


Рис. 3.40. Типи акустичних хвильоводів для ПАР: *а* – виступ; *б* – канавка, *в* – металева плівка

У ряді випадків необхідні акустичні хвильоводи, які служать для каналізації енергії ПАР, зміни їх напрямку поширення, збільшення часу затримки і т. д. На об'ємних хвилях акустичні хвильоводи представляють собою смужки або стрічки, в яких порушуються певні моди коливань, рис. 3.40.

Такі хвильоводи служать в якості ліній затримки на великі часи або як дисперсійних ліній затримки, якщо хвильоводи порушуються на модах, що володіють помітною дисперсією.

До пасивних елементів електроакустики відносяться також концентратори – звукопроводи змінного перерізу, які служать для збільшення щільності енергії ультразвукових хвиль і для введення енергії в акустичні хвильоводи. Для ПАР – це металеві або діелектричні смужки змінного перерізу (рис. 3.41).

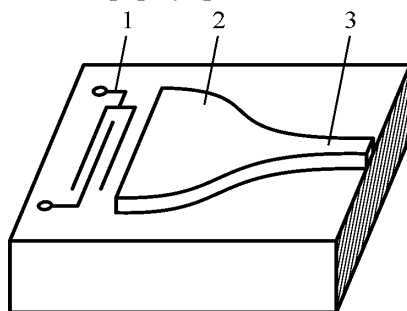


Рис. 3.41. Концентратор ПАХ для збудження хвильоводу:  
1 – перетворювач; 2 – концентратор, 3 – циліндр

В якості активних елементів в акустоелектроніці використовуються п'єзонапівпровідникові монокристали, п'єзонапівпровідникові плівки або шаруваті структури п'єзоелектрик–напівпровідник. В активних елементах відбувається взаємодія ультразвуку з електронами провідності, що дозволяє використовувати їх для посилення і генерації хвиль, для управління амплітудою і фазою сигналів.

В якості нелінійних елементів застосовуються діелектричні звукопроводи з нелінійними акустоелектричними параметрами, п'єзонапівпровідникові матеріали і шаруваті структури. Їх робота заснована на використанні різних механізмів нелінійної взаємодії: пружної, п'єзоелектричної, електрострикційної, і, особливо, акустоелектронної взаємодії. Крім того, застосовуються системи напівпровідникових діодів, пов'язаних з системою електродів, нанесених на поверхню п'єзоелектричного звукопроводу. Нелінійні елементи дозволяють перемножувати акустичні сигнали, виробляти акустичне детектування, перетворення частоти та інші більш складні перетворення сигналів.

Одним з основних приладів акустоелектроніки є електроакустичний підсилювач. На рис. 3.42 показана схема такого підсилювача на об'ємних хвилях. На торцях напівпровідникового звукопроводу (З) розташовані п'єзоелектричні перетворювачі (П), які за допомогою омичних контактів (К) приєднані з одного боку до звукопроводу, а з іншого – до вхідних і вихідних клем. Під час подачі на вхід змінної напруги у вхідному п'єзоперетворювачі збуджується акустична хвиля, яка розповсюджується по звукопроводу. Взаємодія хвилі з рухомими в тому ж напрямку по напівпровідниковому звукопроводу електронами забезпечує її посилення.

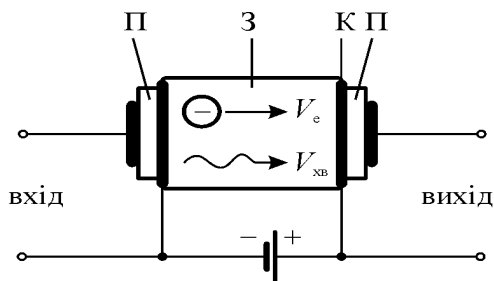


Рис. 3.42. Принципова схема електроакустичного підсилювача на об'ємних хвилях

Припустимо, що у звукопровід вводиться гармонійна поздовжня акустична хвиля, що рухається зі швидкістю  $v_v$ . Тиск в кристалі за цих умов змінюється від точки до точки. У тих місцях, де кристал стискається, п'єзо-е.р.с. уповільнює рух електронів, а в тих місцях, де розтягується – прискорює. У результаті цього на початку кожного періоду хвилі утворюються згустки електронів. За умови  $v_e > v_v$  ці згустки рухаються у загальмованих ділянках хвилі та передають їй свою енергію, чим і забезпечується посилення. Подібні акустоелектронні підсилювачі можуть давати вихідну потужність сигналу декілька ват, маючи смугу пропускання до 300 МГц. Їх обсяг (у мікроелектронному виконанні) не перевищує 1 см<sup>3</sup>.

Електроакустичні підсилювачі здебільшого виготовляють на поверхневих хвилях. За допомогою вхідного перетворювача-решітки, що напилюється на поверхню п'єзоелектричного кристала, в останньому порушується акустична хвиля. На деякій ділянці поверхню п'єзокристал стикається з поверхнею напівпровідникової пластини, в якій від електричного джерела проходить струм. Отже, на ділянці поверхневого контакту п'єзокристалу і напівпровідника відбувається взаємодія акустичної хвилі з потоком електронів. Саме на цій ділянці відбувається акустичне посилення сигналу, який потім знімається у вигляді підсиленої змінної напруги з вихідного перетворювача, що працює в режимі зворотного п'єзоефекту. Гідність підсилювача поверхневого типу полягає в тому, що матеріали п'єзоелектрика і напівпровідника можуть бути різними. Перший з них повинен мати високі п'єзоелектричні властивості, другий – забезпечувати високу рухливість електронів. У якості напівпровідника шару в подібних підсилювачах використовують зазвичай кремнієвий монокристал *n*-типу товщиною близько 1 мкм, вирощений на сапфірової підкладці епітаксіальним способом.

### **3.5.4. Взаємодія акустичних і оптичних хвиль**

У наукових дослідженнях давно застосовується ефект *дифракції світла*, яка відбувається на колективних збудженнях кристалічної ґратки – теплових акустичних фонах. Ефект полягає у розсіюванні світла зі зрушенням його частоти вгору і вниз на величину частоти фона (розсіювання *Мандельштама-Брілюена*). У спектрі розсіяного випромінювання з'являються пари зміщених за частотою



компонент Мандельштама-Брілюена, які зумовлені розсіюванням світла на поздовжніх і поперечних акустичних фононах.

Акустооптика використовує взаємодію світла із *введеною* ззовні звуковою хвилею. Під час п'єзоелектричного або електрострикційного збудження середовища його оптичні властивості змінюються у часі з частотою звукової хвилі, тобто значно повільніше як у порівнянні з періодом електромагнітних коливань світлової хвилі, так і у порівнянні з часом проходження світлового променя через звуковий пучок. У залежності від співвідношення між поперечним розміром падаючого оптичного пучка і довжиною звукової хвилі поширення світла в такому середовищі може супроводжуватись явищами *акустооптичної рефракції та дифракції* світла на ультразвуку.

Акустооптичні ефекти широко застосовуються як у наукових дослідженнях, так і в технічних пристроях. Зокрема, акустооптичним методом можна візуалізувати акустичні поля і таким чином контролювати якість прозорих матеріалів. Акустооптичні фільтри дозволяють здійснювати дистанційний хімічний аналіз середовища. Крім того, акустооптичні пристрої виявляються надзвичайно ефективними для аналізу високочастотних радіосигналів. Найважливішою областю застосувань акустооптики є системи оптичної обробки інформації, включаючи елементи систем оптичного зв'язку та оптичні процесори.

Різноманітні застосування акустооптичних приладів стають можливими завдяки багатогранності акустооптичного ефекту, за допомогою якого можна ефективно маніпулювати всіма параметрами оптичної хвилі. Так, акустооптичні пристрої дозволяють управляти інтенсивністю лазерного випромінювання, напрямком оптичного променя в просторі, поляризацією й фазою оптичної хвилі, а також спектральним складом та просторовою структурою оптичних пучків.

Акустооптичні *дефлектори* відхиляють оптичний промінь на певний кут, а також здійснюють сканування променя в просторі, рис. 3.43.

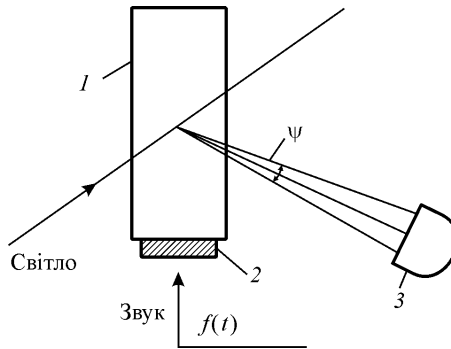


Рис. 3.43. Схема акустооптичного дефлектора. 1 – акустооптична комірка; 2 – випромінювач ультразвуку; 3 – фотоприймальний пристрій;  $\psi$  – максимальне кутове переміщення променя.

У дифракційному дефлекторі промінь світла падає на акустооптичну комірку, в якій збуджується звукова хвиля частоти  $f$  і в результаті бреггівської дифракції промінь частково відхиляється. За зміною  $f$  змінюється і кут відхилення дифрагovanого променя, тому промінь переміщається по екрану фотоприймального пристрою. Використання частотно-модульованих звукових сигналів дозволяє управляти напрямком світлового променя.

Щоб змінити напрямок дифрагovanого променя за умови незмінного кута падіння світла на акустооптичну комірку, необхідно одночасно з частотою міняти і напрям поширення звукової хвилі, так щоб умова Брегга виконувалося всюди всередині інтервалу звукових частот – так званої смуги пропускання дефлектора.

Розроблені акустооптичні дефлектори, які здійснюють двокоординатне відхилення світлового променя. У цьому випадку використовуються два схрещених одновимірних дефлектора, які можуть бути суміщені в одній акустооптичній комірці, якщо в ній порушуються акустичні хвилі в двох взаємно перпендикулярних напрямках. Сучасні дефлектори дозволяють отримувати  $10^3$ – $10^4$  розв'язаних елементів з часом переходу від одного елемента до іншого порядку  $10^{-6}$ – $10^{-7}$  с. Частка відхиленого світла досягає декількох десятків відсотків в умовах споживаній акустичної потужності 0,1–1 Вт.

Акустооптичні модулятори дозволяють управляти інтенсивністю оптичного випромінювання. Спектральні фільтри на основі акустооптичного ефекту пропускають оптичне випромінювання тільки у певному інтервалі довжин хвиль, в цих умовах «вікно» пропускання може перебудовуватися. Фільтри просторових частот управляють просторовою структурою оптичного пучка (пропускають певні просторові частоти кутового спектру оптичного випромінювання). На рис. 3.44 показано один з акустооптичних пристроїв – процесор.

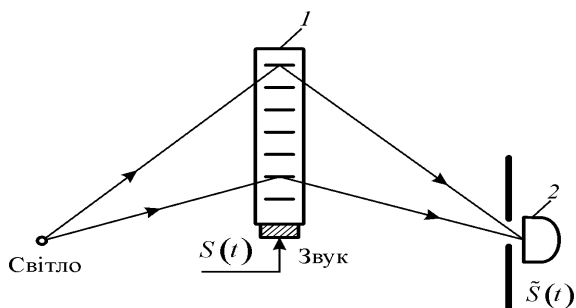


Рис. 3.44. Процесори для стиснення імпульсного сигналу з лінійною частотною модуляцією на основі ізотропної брегівської дифракції: 1 – акустооптична комірка, 2 – фотодетектор

Такі акустооптичні процесори використовуються для стиснення радіоімпульсу з лінійною частотною модуляцією. Сигнал створює в акустооптичній комірці акустичну хвилю, довжина якої змінюється вздовж напрямку поширення. Тому під час дифракції кути відхилення світла на різних ділянках звукового імпульсу будуть різні. Стиснення імпульсу обумовлено тим, що світлові промені, що відхиляється окремими ділянками звукового імпульсу, потрапляють на фотодетектор одночасно.

Акустооптичні пристрої дозволяють також розгортати сигнали та зчитувати оптичне зображення рядок за рядком (порядково) і перетворювати його за допомогою одноелементного фотоприймача в послідовність електричних сигналів. Акустооптичні аналізатори радіосигналів дозволяють вимірювати фазу і аналізувати спектр радіосигналів.

Розроблені та використовуються акустооптичні пристрої *регульованої затримки*: вони затримують сигнал на певний час, тривалість якого, на відміну від твердотільних акустоелектронних ліній затримки, регулюється положенням оптичного променя. На основі акустооптики створені процесори, які здійснюють ті чи інші математичні операції над оптичними та акустичними сигналами (корелятори і конвольвери) і багато інших пристроїв.

## Резюме

1. П'єзоперетворювачі електричних сигналів (резонатори, фільтри, лінії затримки сигналів, і т. ін.), що використовують *об'ємні* акустичні хвилі, базуються на резонансних властивостях й особливості поширення пружних хвиль в об'ємі п'єзоелектрика.

2. П'єзоперетворювачі можуть використовувати також *поверхневі* акустичні хвилі; вони ґрунтуються на амплітудно-фазових змінах спектрів сигналів, що відбуваються унаслідок збудження, поширення і детектування акустичних хвиль у тонкому приповерхневому шарі п'єзоелектрика.

3. У фільтрах, побудованих за принципом «захоплення» енергії, енергія механічних коливань локалізується в піделектродній ділянці, де утворюється акустичний резонатор. Розширити смугу і сформувати частотну характеристику фільтра дозволяють декілька резонаторів, сформованих на одній і тій же пластині.

4. Найперспективніші тенденції щодо розроблення пристроїв на ПАХ – прилади із шаруватих структур «п'єзоелектрик–напівпровідник», що дозволяють створити цілком інтегральні акустоелектронні пристрої, зокрема епітаксialьні прилади із зарядовим зв'язком, добре сумісні з пристроями інтегральної оптики. Розроблено на ПАХ також широкосмугові фільтри, що перебудовуються, для волоконно-оптичних ліній зв'язку.

5. *Акустооптичний ефект* полягає в тому, що у відповідному пристрої акустична хвиля збуджується за допомогою п'єзоелектричного перетворювача і взаємодіє з оптичною хвилею. В акустооптичних приладах відбувається перетворення акустичних сигналів в оптичні (або оптичні сигнали перетворюються на акусти-

чні), що дозволяє створити акустооптичні прилади, які управляються за допомогою електричних сигналів високої частоти.

### 3.6. Електрокеровані п'єзопристрої

П'єзоелектричні кристали, п'єзокераміка і текстири набули важливого технічного застосування в радіотехніці, електроніці та приладобудуванні як функціональні елементи різного призначення. Нові функціональні можливості для п'єзоелектричних пристроїв виникають, коли основними параметрами п'єзоелектриків можна керувати зовнішнім електричним полем. Особливий випадок такого керування – електричне індукуювання п'єзоєфекту в неп'єзоелектричних матеріалах.

*Електрокерованому й електроіндукованому п'єзоєфекту в останнє десятиліття було присвячено чимало праць. До них наближені дослідження і розробки, присвячені безгістерезисному керуванню механічною деформацією, що стає можливим в керуючому електричному полі в результаті п'єзоєфекту або електрострикції (відповідні пристрої – мікропозиціонери – перспективні для застосування в системах адаптивної оптики й інших електромеханічних приладів і описані у розділі 3.3).*

Ще одне застосування п'єзоєфекту, порушуваного зовнішнім електричним полем, є можливість *перестройки частоти або фази фільтрів об'ємних і поверхневих хвиль*. Електрокеровані фільтри об'ємних хвиль можна застосовувати в частотних і фазових модуляторах, параметричних підсилювачах для реалізації нових радіотехнічних пристроїв. У матеріалах, застосовуваних для таких фільтрів, електромеханічний зв'язок, п'єзомодуль і добротність змінюються в керуючому електричному полі. Для електричного керування п'єзовластивостями використовують такі фізичні ефекти:

1. Зміна швидкості звуку в класичних п'єзоелектриках (кварц, лангасит, дигідрофосфат калію, ніобіт літію, силікосиленіт) за допомогою електричного керування *коефіцієнтами пружності* (модулем Юнга) кристала. Через великі власні внутрішні поля у звичайних п'єзоелектриків цей ефект невеликий і дозволяє, наприклад, змінювати частоту п'єзорезонатора на декілька сотих часток відсотка (рис. 1.3.7, а). Проте завдяки високій добротності таких

п'єзоелектриків, як кварц або ніобат літію, цей ефект керування частотою набуває технічного застосування, наприклад у ПАХ конвольтерах (процесорах для згортки імпульсів).

2. Зміна електричним полем поляризації сегнетокераміки шляхом впливу на доменну орієнтацію. Керуюче поле змінює як швидкість, так і загасання звуку, що спричиняє електричну перебудову частоти п'єзорезонаторів з кераміки на десятки частки відсотка (рис. 1.3.7, б). Однак електричне керування п'єзоэффектом у сегнетоп'єзокераміці вирізняється гістерезисом і порівняно низькою швидкодією, зумовленою інерційністю доменних переорієнтацій. Одночасно зі зміною швидкості звуку істотно змінюється в електричному полі і його загасання.

3. Індукування електричним полем п'єзоэффекту в неполярному діелектрику. Як відомо, зовнішнє поле перетворює структуру будь-якого діелектрика у нецентросиметричну структуру, викликаючи п'єзоактивність. Впливаючи на швидкість звуку, електричне поле може змінювати частоту «п'єзорезонатора» з електроіндукованим п'єзоэффектом. Електрострикція звичайних діелектриків невелика, але для діелектриків типу рутилу або титанату кальцію можлива електрична перебудова на десятки частки відсотка.

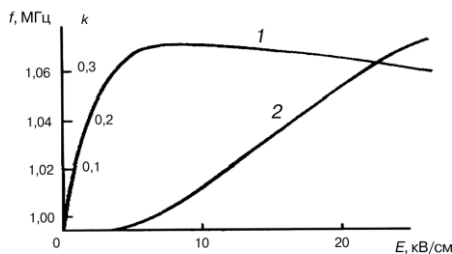


Рис. 3.45. Електроіндукований п'єзоэффект у параелектрику:

1 – зміна наведеного електричним полем коефіцієнта електроємності зв'язку; 2 – керування електричним полем частотою п'єзорезонатора

4. Електроіндукований п'єзоэффект у параелектриках – це частковий, але важливий випадок наведеного електричним полем п'єзоэффекту, рис. 3.45. У параелектриках електричне керування частотою п'єзорезонаторів досягає декількох відсотків, на два порядки перевищуючи частотну перебудову резонаторів, виготовлених із

класичних п'єзоелектричних кристалів і на порядок перевершує частотну перебудову резонаторів, виготовлених із сегнетоп'єзокераміки (рис. 3.6.1, б).

Відмінна ознака *електроіндукованого п'єзоефекту* – це можливість появи п'єзоактивності (зокрема, п'єзорезонансу) *тільки в момент увімкнення електричної керуючої напруги*. Отже, якщо в п'єзокристалах і сегнетоп'єзокераміці електричне поле лише змінює величину ефекту (зрушуючи частоту п'єзорезонансу), то в параелектриках (як і в інших неполярних діелектриках) без зовнішнього електричного поля п'єзоактивність просто не виникає. У керуючому електричному полі коефіцієнт електромеханічного зв'язку залежно від поля змінюється в широких межах ( $k = 0\text{--}0,5$ ), визначаючи можливість розроблення нового класу електрично керованих п'єзоелектричних пристроїв.

Електричне керування п'єзовластивостями параелектриків, на відміну від сегнетоелектриків, відрізняється відсутністю гістерезису і високою швидкістю (оскільки процес електрокерування не пов'язаний з доменними переорієнтаціями). З тієї ж причини й добротність параелектричних резонаторів достатньо велика, оскільки у радіочастотному діапазоні в них не буває ні дисперсії діелектричної проникності, ні помітних акустичних втрат (які в сегнетоелектриках зумовлені рухом доменних стінок).

Тому для електричного керування п'єзоефектом доцільно використовувати параелектрики, розроблені для нелінійних пристроїв НВЧ, щоб розширити частотний діапазон застосування п'єзорезонаторів і динамічний діапазон перебудови частоти. Крім того, НВЧ параелектрики, у яких спостерігаються параметричні ефекти і використовуються в діапазоні НВЧ, дозволяють одержувати й акустичні параметричні ефекти.

Так само, як і в сегнетоп'єзокераміці, п'єзоефект у параелектриках спричиняється *лінеаризованою електрострикцією*. Деформацію як парну функцію поляризації можна подати швидкозбіжним рядом:

$$x = QP^2 + Q'P^4 + \dots$$

У порівняно невеликих електричних полях досить обмежитися першим членом цього ряду. Поляризація містить дві складові: першу ( $P_k$ ), індуковану керуючим електричним полем, що призво-

дить до п'єзоактивної нецентросиметричної структури, і другу складову ( $P_{\sim}$ ), індуковану полем  $E_{\sim}$ , що збуджує п'єзорезонанс:

$$x = Q(P_k + P_{\sim})^2 = QP_k^2 + 2QP_kP_{\sim} + QP_{\sim}^2.$$

Якщо не враховувати параметричних взаємодій, тобто припустити, що  $P_k \gg P_{\sim}$ , останнім членом у наведеному виразі можна знехтувати. Крім того, можна вважати, що поляризація  $P_{\sim}$ , що збуджує п'єзорезонанс, є *швидкозмінною* порівняно з  $P_k$  (частота зміни  $P_{\sim}$  зазвичай набагато вища від частоти керуючого поля). У цьому разі деформацію параселектрика, зумовлену  $P_k$ , можна вважати постійною ( $x = QP_k^2$ ). Таким чином, електрострикція у змінному полі лінеаризується та її можна подати як п'єзоэффект:

$$x = 2QP_kP_{\sim} = dE_{\sim},$$

де  $d$  відіграє роль п'єзомодуля, спричиненого електрострикцією  $Q$ .

Виражаючи поляризацію через напруженість електричного поля, з урахуванням того, що в параселектриках  $\epsilon > 1$ , маємо

$$P_k = \epsilon_0(\epsilon - 1)E_k \approx \epsilon_0\epsilon E_k;$$

$$P_{\sim} = \epsilon_0(\epsilon - 1)E_{\sim} \approx \epsilon_0\epsilon E_{\sim};$$

$$x_{\sim} = dE_{\sim} \approx 2Q\epsilon_0^2\epsilon^2E_kE_{\sim}.$$

Позначаючи надалі поле, що індукує п'єзоэффект, через  $E_k = E$ , для п'єзомодуля маємо

$$d = 2Q\epsilon_0^2\epsilon^2E.$$

Резонансну частоту п'єзорезонатора  $f_p$  визначають його розмірами і швидкістю поширення пружних хвиль у матеріалі: акустичний резонанс виникає саме тоді, коли геометричні розміри резонатора кратні половині довжини пружної хвилі. Електрична зміна частоти п'єзорезонатора  $\Delta f$  відбувається завдяки тому, що швидкість пружних хвиль  $v_0$  змінюється в керуючому полі на деяку величину  $\Delta v$  (електрострикційним змінюванням розмірів п'єзорезонаторів можна знехтувати, оскільки відносна зміна розмірів параселектрика в елект-



ричному полі не перевищує  $10^{-4}$ ). Отже, електричну перебудову частоти резонатора зумовлено відносною зміною швидкості звуку:

$$\Delta f / f = \Delta v / v.$$

Разом із п'єзоактивністю в параелектрику в керуючому електричному полі з'являється й електромеханічний зв'язок. Коефіцієнт зв'язку визначають змінюванням швидкості пружних хвиль в електричному полі:

$$k = 2\Delta v / v_0 + (\Delta v / v_0)^2.$$

Цей параметр можна виразити через п'єзомодуль  $d$ , щільність  $\rho$ , швидкість звуку  $v$  та діелектричну проникність  $\epsilon$ :

$$k^2 = d^2(v + \Delta v)^2 \rho / \epsilon_0 \epsilon.$$

Параметри цього рівняння залежать від напруженості керуючого поля. Виражаючи параметри наведених вище рівнянь через електричне поле з урахуванням нелінійної залежності діелектричної проникності

$$\epsilon(E) \approx \epsilon(T)[1 + 3\beta\epsilon_0^3\epsilon^3(T)E^2]^{-3},$$

отримаємо

$$k^2 = AE^2/[1 + (3\beta\epsilon_0^3 - A)E],$$

де  $A = 4\rho v_0^2 Q^2 \epsilon_0^3 \epsilon^3$ ,  $\beta$  – коефіцієнт біля четвертій степені поляризації в розкладанні Ландау.

Це рівняння пояснює експериментальні дані про залежність  $k(E)$  як для «м'якого», так і для «жорсткого» параелектрика.

Відзначимо, що  $k^2 \sim \epsilon^3$ , отже, найбільш ефективне керування п'єзоэффектом можна очікувати в параелектриках з великою діелектричною проникністю  $\epsilon$ . (Зауважимо, що діелектрична нелінійність  $N$ , обумовлена формулою  $N = \epsilon^{-1} \partial \epsilon / \partial T$ , цих матеріалів також пропорційна  $\epsilon^3$ ). Важливо також те, що  $k \sim Q$ , тобто для електроакустичних пристроїв перспективні матеріали з високою електрострикцією.

У випадку керування частотою п'єзорезонаторів варто враховувати, що електромеханічний зв'язок залежить не тільки від властивостей параелектрика, але й від геометричної конструкції п'єзоелемента. Характеристики керування частотою п'єзорезонатора істотно розрізняються для різних параелектриків: частота резонансу

«м'яких» параелектриків підвищується з ростом поля і ця частота «жорстких» параелектриків у разі невеликого поля знижується. Річ у тім, що до зміни швидкості звуку в електричному керуючому полі призводять два основні механізми: лінеаризація електрострикції, що підвищує швидкість звуку і частоту п'єзореzonатора, та індукування в параелектрику острівців полярної фази, що знижують швидкість звуку внаслідок його розсіювання.

Електроіндукований п'єзоefект, крім електричної перебудови частоти п'єзоелектричних фільтрів і конвольверів, можна застосовувати й у параметричних пристроях. Оскільки електромеханічний зв'язок залежить від діелектричної проникності ( $k \sim \epsilon^{3/2}$ ), то для параметричних пристроїв найбільш перспективні діелектрики з  $\epsilon \approx 10^4$  (тобто параелектрики поблизу фазового переходу і сегнетоелектрики з розмитим фазовим переходом). У разі однакових амплітуд і частот електричних сигналів  $E_k$  й  $E_{\omega}$ , що впливають на перетворювач, за рахунок діелектричної й акустичної **нелінійностей** в параелектриках можна одержувати також модуляцію, детектування, посилення та інші види перетворення сигналів.

Як приклад на рис. 3.46 показано можливість збудження й частотного зсуву резонансу, а також часткової перебудови характеристики у п'єзоелектричному фільтрі, виготовленому з параелектричної кераміки.

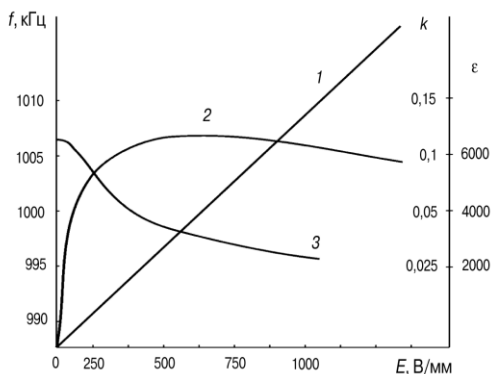


Рис. 3.46. Характеристики електрично-керованого п'єзокерамічного фільтра на основі електрострикційної кераміки  $\text{Ba}(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_3$  залежно від керувального поля: 1 — резонансна частота; 2 — коефіцієнт електромеханічного зв'язку; 3 — діелектричної проникність

Поки до п'єзоелектричного фільтру не прикладене керуюче електричне поле, в ньому відсутній акустичного резонанс і коефіцієнт передачі фільтру дорівнює нулеві.

Резонанс з'являється тільки *на час увімкнення керуючого поля*. Більше того, залежно від величини керуючого електричного поля можлива перебудова як центральної резонансної частоти фільтра (до 3 % у полі  $10 \text{ кВ/см} = 1 \text{ В/мкм}$ ), так і добротності фільтру. Швидкість збудження резонансу зовнішнім полем і, як наслідок, швидкість керування параметрами фільтра може перевищувати частоту  $10 \text{ кГц}$ .

## Резюме

1. Зовнішнє електричне поле, змінюючи швидкість поширення пружних хвиль, дає можливість керування резонансною частотою або фазою фільтрів об'ємних і поверхневих хвиль. Електрокеровані фільтри об'ємних хвиль можна застосовувати у частотних і фазових модуляторах, параметричних підсилювачах для реалізації нових радіотехнічних пристроїв.

2. В усякому твердому діелектрику прикладене електричне поле змінює симетрію на полярну, що дає змогу реалізувати ефекти, можливі лише в полярних діелектриках. Практичну значимість цей ефект набуває у діелектриках з високою діелектричною проникністю. Електроіндукований п'єзоэффект, крім електричної перестройки частоти п'єзоелектричних фільтрів і конвольверів, можна застосовувати й у параметричних пристроях. Оскільки електромеханічний зв'язок залежить від діелектричної проникності ( $k \sim \epsilon^{3/2}$ ), то для параметричних пристроїв найбільш перспективні діелектрики з  $\epsilon \approx 10^4$ .

### 3.7. П'єзоелектричні мікроелектромеханічні системи (МЕМС)

Основою подальшого розвитку електроніки і приладобудування є мікромініатюризація. Для цих цілей під час виготовлення приладів у мікровиконанні використовують нові технології. Однією

з таких технологій, яка сформувалася як новий напрямок в кінці минулого століття, є технологія мікроелектромеханічних систем (МЕМС). Головним у цьому напрямі є застосування мікротехнологій, адаптованих на виготовлення складних інтегральних приладів і систем.

Технологія МЕМС об'єднує в собі мікроелектронні та мікро-механічні компоненти. Пристрої МЕМС зазвичай виготовляють на кремнієвій підкладці аналогічно технології виготовлення однокристальних інтегральних мікросхем. Типові розміри *мікромеханічних елементів* лежать в діапазоні від 1–100 мкм, тоді як розміри *МЕМС мікросхеми* мають розміри від 20 мкм до 1 мм.

Це – мініатюрні *інтегральні* пристрої, прилади та системи, які об'єднують електричні та механічні компоненти на одному кристалі або підкладці. Така мікросистема починається від *сенсора* (чутливого елемента) на вході схеми, далі інформація надходить до *підсилювача*, аналого-цифрового перетворювача, *мікропроцесора* (у тракці обробки інформації) і закінчується *виконавчим пристроєм* на виході. Всі перераховані етапи реалізуються на одному чіпі – шляхом інтегральної мікротехнології.

МЕМС характеризуються малою масою і габаритами, мають високу швидкодію, низьке енергоспоживання, малу вартість і, разом з тим, високу стійкість до зовнішніх впливів. Ці системи можуть зчитувати, управляти і активізувати механічні процеси у мікромасштабі, функціонувати індивідуально або сукупно, щоб створювати ефекти у макромасштабі. Мікротехнологія дозволяє виготовлення багатьох пристроїв, які індивідуально виконують прості завдання, але в комбінації можуть виконувати складні функції. У відповідності з основною тематикою даної книги далі розглядаються тільки *п'єзоелектричні МЕМС*.

Натепер МЕМС-технології вже застосовуються для виготовлення різних мікросхем. Так, МЕМС-осцилятори в деяких застосуваннях замінюють кварцові генератори. Взагалі *мікроколивальні системи* – акселерометри і гіроскопи, датчики кутової швидкості, – а також мультисенсорні датчики можна вважати одним з важливих напрямів використання МЕМС. Вони вже знайшли застосування в самих різних областях науки і техніки: оптика, гідравліка, механіка, теплотехніка, обчислювальні машини, і, з часом, стануть не-

від'ємною частиною багатьох пристроїв, систем безпеки машин, медичного обладнання та імплантатів.

Серед реалізованих застосувань MEMS можна відзначити надчутливі мікрофони, застосовувані у телефонах і ноутбуках, осциляційні системи, де MEMS генератори формують стабільні коливання, оптичні перемикачі з мікродзеркалами і багато іншого. MEMS перспективні також у системах управління транспортом, у медицині, в промислових системах вимірювання та керування, в інерційних системах навігації (ракетно-космічна техніка, авіаційна техніка), у машинобудуванні, енергетиці, нафтогазовій техніці, у системах комп'ютерної безпеки, в інтелектуальних переносних пристроях, а також у системах віброконтролю, діагностики та моніторингу.

### **3.7.1. Основні матеріали і конструкції MEMS**

Основним матеріалом, використовуваним для застосування його для виготовлення MEMS, є *кремній*. Він має значні переваги перед іншими матеріалами завдяки своїм фізичним властивостям. Кристал кремнію майже ідеально підпорядковується закону Гука – під час деформації він не схильний до гістерезису і має дуже мале внутрішнє тертя, так що під час деформації кремнію енергія практично не розсіюється. Також кремній дуже стійкий до тривалих випробувань деформацією, оскільки він характеризується дуже малою «втомою» і може працювати до трильйонів циклів деформації без руйнування. Завдяки сучасній технології з кремнію можна створювати тривимірні суцільні структури, які можуть мати рухомі частини, включаючи важелі, петлі, шестерні і навіть елементи ланцюгових сполук. Оксид кремнію, що неодноразово використовується у процесі стандартної технології, є дуже гарним діелектриком.

Проте тільки одного кремнію для побудови MEMS недостатньо, необхідні як джерела інформації – *сенсори*, так і джерела руху – *актюатори* (приводи). Саме вони й створюють механічний рух, а виробляються мікроприводи під час інтегрального процесу побудови структури MEMS. Приводи можуть працювати на основі *електростатичних, п'єзоелектричних, магнітних або теплових взаємодій* у твердих тілах.

Підведена до МЕМС енергія, зазвичай – електрична може бути перетворена у механічну, теплову, магнітну чи світлову енергію. Слід зазначити, що виготовлення електромеханічних систем здійснюється технологічними прийомами, аналогічними тим, якими виготовляються традиційні інтегральні схеми. Комбінація механічних та електронних компонентів на єдиній кремнієвій основі, виконаної у керованому технологічному процесі, забезпечує МЕМС високу надійність і більш низьку вартість, ніж у подібних дискретних механічних схем. Крім усього іншого, механічні компоненти МЕМС, як правило, мало сприйнятливі до зовнішніх агресивних впливів. В мікроелектромеханічних системах, таких як ультразвукові приводи і датчики, в якості п'єзоелектриків зазвичай застосовуються плівки PZT. Як правило, ці структури складаються з мембрани або консолі з плоским п'єзоелектричним конденсатором на верху.

Як приклад на рис. 3.47 показані схеми резонансних елементів МЕМС, що використовуються у осциляторах, фільтрах, сенсорах тощо. Крім закріплених з одної сторони *консолей* використовуються також *мостики* (закріплені з двох сторін) і *діафрагми* (закріплені по всій периферії). Для спрощення рисунку електроди на п'єзоелементах та їх металеві виводи на рисунку не показані.

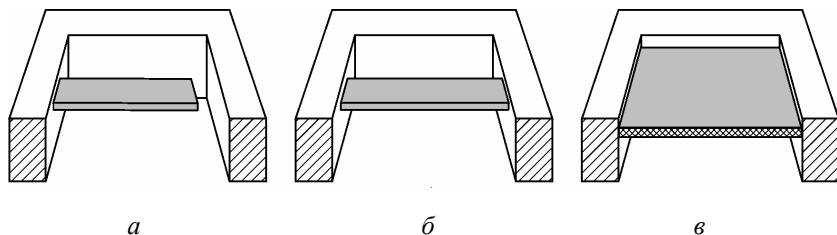


Рис. 3.47. Схеми кріплення пружних п'єзоелементів у кремнієвих МЕМС структурах, отриманих по ліга-технології:  
а – консоль (кантилевер), б – міст, в – діафрагма

Найбільш поширеним елементом є консольна балка; приклад реалізації п'єзоконсолі показаний на рис. 3.48. На кремній через буферний шар оксиду кремнію спочатку наноситься нижній елект-

род, потім – п'єзоелектрик і нарешті верхній електрод. Методом анізотропного травлення кремній під консоллю видаляється.

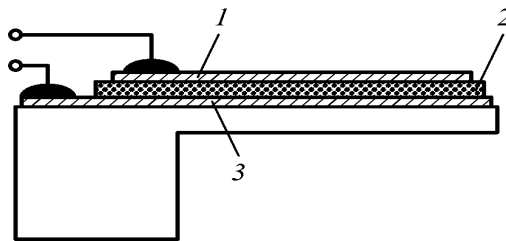


Рис. 3.48. Схема п'єзоконсолі: 1, 3 – електроди, 2 – п'єзоелектрик

Перші високочастотні пристрої МЕМС були виготовлені, головним чином, на основі тонких плівок ZnO, а також з використанням тонких плівок AlN (зі структурою вюрциту). Ці п'єзонапівпровідники забезпечують низькі акустичні втрати НВЧ фільтрів на частотах 2–10 ГГц. Такі пристрої засновані на об'ємних акустичних хвилях, що поширюються по товщині плівки. Високі акустичні якості та низька діелектрична проникність вюрцитних плівок є дуже привабливими властивостями для пристроїв НВЧ. На більш низьких частотах доцільно використовувати плівки PZT.

П'єзоелектричні компоненти МЕМС мають суттєві переваги:

- висока лінійність п'єзоелектричного відгуку – як у разі прямих, так і у разі обернених ефектів, що спрощує електронні читування або керування;
- висока щільність пружної енергії, що дозволяє в малому об'ємі матеріалу отримати значну потужність;
- висока швидкість звуку в більшості п'єзоелектричних матеріалів дає можливість мати дуже швидку реакцію відгуку;
- п'єзоелектрики дозволяють генерувати і зондувати коливання у великому динамічному діапазоні та в широкій смузі частот.

МЕМС приводи можуть працювати на основі п'єзоелектричних, так і електростатичних взаємодій. Деякі приводи можуть отримувати енергію від руху людського тіла (або одягу). Існує також можливість виробляти керований рух від слабкого джерела енергії; це може бути використано у мікроскопічних насосах, пінцетах, інжекторах, реакторах і практично у будь-яких механізмах. Але, з іншого боку, електромеханіка також виробляє надзви-

чайно маленькі та чутливі пристрої для виявлення і вимірювання переміщень, прискорення, тиску, слабких електричних сигналів, іонів і специфічних біологічних агентів, корисних для медичного застосування.

### ***3.7.2. Механічні пристрої з п'єзо-MEMS***

MEMS сенсори з виконавчими механізмами можна вбудовувати в різноманітні вироби електроніки. Найпершими розробками з використанням MEMS були датчики прискорення (акселерометри). Ці механічні сенсори, що здатні розпізнавати сильні перепади швидкостей, широко застосовуються сьогодні для спрацьовування подушок безпеки на автотранспорті. Вони ж використовуються для включення захисного режиму в жорстких дисках комп'ютерів або інших пристроях під час вібрацій і ударів.

Широко поширеними стали MEMS гіроскопи, що вимірюють кутові швидкості руху щодо трьох осей, тим самим розпізнаючи точне положення приладу в тривимірному просторі. Пристрої GPS, які оснащені такими мікрогіроскопами, використовуються для встановлення навігації у разі втрати сигналу від супутника або для економії заряду акумулятора. У найближчому майбутньому можлива поява гіроскопів, вбудованих в мобільні телефони, які реагують на рух людини.

Велике значення набуває використання п'єзо-керованих мікродзеркал. Системи рухомих дзеркал шириною всього 10 мікрометрів використовуються, наприклад, у проекторах для графічних презентацій. Кут нахилу кожного дзеркала незалежно управляється MEMS-пристроєм, завдяки чому можна або відбивати, або блокувати світло. Завдяки поєднанню акселерометрів на основі MEMS для реєстрації зовнішніх вібрацій з MEMS-мікродзеркалах для корекції лазерного променя створені лазерні принтери з надзвичайно високою роздільною здатністю друку.

### ***3.7.3. Біомедичні п'єзо-MEMS***

Мікроактуатори використовуються у медицині, щоб управляти приладами та біологічними об'єктами на мікроскопічному рівні. Наприклад, кремнієві чіпи з мікроскопічними каналами (мікрокапі-



лярні пристрої) можуть бути використані для адресної доставки контрольованих кількостей лікарських препаратів. Зокрема, спеціально для хворих на цукровий діабет розроблений інтегрований MEMC-пристрій, що об'єднує сенсор на глюкозу і диспергатор інсуліну.

Найбільш широким застосуванням MEMC у медицині стало використання п'єзо-мікроактивації в хірургічних інструментах: це крокові двигуни і резонансні мікроструктури.



*Рис. 3.49. Скальпель із п'єзоелектричним керуванням*

Прикладом використання MEMC технології в хірургічних інструментах може служити скальпель, керований п'єзоелектричним мікроактюатором, рис. 3.49. Точно управляти положенням такого скальпеля дозволяє п'єзоелектричний кроковий двигун. Більш того, використовуючи здатність вимірювати механічне напруження, яке відчувається скальпелем під час різання, можна кількісно визначати і управляти фактичною силою різання.

Ультразвуковий ріжучий інструмент, виготовлений за допомогою об'ємної мікрообробки – це інший приклад використання MEMC технології для застосування в хірургічних інструментах. П'єзоелектрик приєднується до різального інструменту для збудження резонансу кінчика пристрою в ультразвуковій частоті. П'єзосенсор визначає умови, коли такий пристрій має бути приведений в дію, і він буде швидко і легко різати навіть жорсткі тканини (наприклад застиглий очний кришталик пацієнта з катарактою). Під час різання мікронасос може видаляти рідину і хірургічні залишки.

Таким чином, завдяки використанню MEMC істотно зросла різноманітність хірургічних інструментів: мікроскальпелі, мікросенсори, мікропристрої для доставки або вилучення рідини.

Прилади біоМЕМС можуть бути розробленими як сукупність сенсорів, що включають вимірювання, контроль і дослідження всередині тіла людини або на поверхні. Мікродатчики – це найбільша група приладів біо-МЕМС. Решта можуть бути віднесені до приладів «реалізації».

Сучасні типи біо-МЕМС можна розділити на декілька категорій.

1. Датчики тиску (крові, рідини хребта, мозку); датчики температури, глюкози, ДНК-факторів; датчики сили (м'язів, органів, тону тканин); датчики електричного імпульсу (нерва, мозку, серця); детектори газу (кисню, вуглекислого газу, хімічних іонів).

2. Лікувальні МЕМС-прилади: мікронасоси (кровообігу; доставки ліків); фільтри рідин; розділювачі рідин.

Великі перспективи у медицині мають МЕМС-імплантанти. Нещодавно були створені кремнієві МЕМС-пристрої, що містять звуковий сенсор і мікропроцесор, який розкладає звукові хвилі на Фур'є-гармоніки. Пристрій імплантується безпосередньо в людське вухо, після чого отримані Фур'є-компоненти безпосередньо передаються до слухового нерву, завдяки чому глухі люди можуть чути. В даний час розробляються аналогічні пристрої для відновлення зору. Як очікується, застосування біомедичних імплантатів на основі МЕМС найближчим часом буде стрімко рости.

Крім перерахованих застосувань, на основі МЕМС створені оптичні перемикачі та затвори, сенсори напруг і тиску, гіроскопи і навіть віброчутливі джойстики в нових ігрових приставках. Розмір МЕМС пристроїв зменшується від року до року відкриваючи нові перспективи для їх використання.

## Резюме

1. Головним у науково-технічному напрямі мікроелектромеханічних систем (МЕМС) є застосування мікротехнологій, адаптованих на виготовлення складних інтегральних приладів і систем. Технологія МЕМС об'єднує в собі мікроелектронні та мікромеханічні компоненти.

2. МЕМС починається від *сенсора* (чутливого елемента) на вході схеми, далі інформація надходить до *підсилювача*, аналого-

цифрового перетворювача, *мікропроцесора* (у тракті обробки інформації) і закінчується *виконавчим пристроєм* на виході. Всі перераховані етапи реалізуються на одному чіпі – шляхом інтегральної мікротехнології.

3. Мікроколивальні системи – акселерометри і гіроскопи, датчики кутової швидкості, а також мультисенсорні датчики можна вважати одним з важливих напрямів використання МЕМС. Вони вже знайшли застосування в самих різних областях науки і техніки.

4. Мікроактюатори використовуються у медицині, щоб управляти приладами та біологічними об'єктами на мікроскопічному рівні. Широким застосуванням МЕМС у медицині стало використання п'єзо-мікроактивації в хірургічних інструментах.

5. Прилади біоМЕМС можуть бути розробленими як сукупність сенсорів, що включають вимірювання, контроль і дослідження всередині тіла людини або на поверхні. Мікродатчики – це найбільша група приладів біо-МЕМС.

### **3.8. П'єзокеровані пристрої надвисоких частот**

Однією з тенденцій розвитку сучасних телекомунікаційних систем є використання пасивних компонентів з широкими можливостями перестройки, таких як керовані резонатори, фазообертачі і т. ін. Ці компоненти є ключовими елементами багатьох антен, фазованих антенних решіток, фільтрів тощо. Перестройка таких компонентів може виконуватися різними способами (магнітними та напівпровідниковими приладами, керуванням діелектричної проникності). Авторами даної книги та їх співробітниками запропоновані методи п'єзоелектричного керування приладами надвисоких частот (НВЧ). Під час електроємного регулювання керуюча система знаходиться за межами НВЧ тракту, а тому не вносить втрат.

#### **3.8.1. Мікроелектромеханічна перестройка**

Останні досягнення в технології виготовлення п'єзоелектричних активаторів та мікроелектромеханічних систем (МЕМС) відкривають можливості для суміщення переваг електричного та механічного способів керування. Швидкі переміщення можливі лише на відносно невеликій відстані, тому ключовим є питання

про забезпечення високої чутливості характеристик системи до малих переміщень її частин.

Така перестройка може бути досягнута, якщо переміщення частин пристрою вносить сильне збурення у розподіл електромагнітного поля. З цією метою неоднорідність (повітряний зазор) створюється таким чином, щоб перетинати силові лінії електричного поля, тобто між діелектричними частинами або між діелектриком і металевою поверхнею. Зміна величини повітряного зазору призводить до значної зміни розподілу електромагнітного поля і тому змінює такі макроскопічні характеристики приладу як резонансна частота, фазовий зсув.

Запропонований спосіб керування НВЧ структурами зручно описувати у термінах ефективної діелектричної проникності ( $\epsilon_{\text{еф}}$ ). Ефективну діелектричну проникність неоднорідного середовища можна увести як таку проникність однорідного середовища, якому властиві чисельно такі ж макроскопічні характеристики. За допомогою ефективної діелектричної проникності зручно описувати прилади, що працюють на ТЕМ моді, оскільки в цьому випадку стала поширення пропорційна  $\sqrt{\epsilon_{\text{еф}}}$ . Ця ідея також може бути використана для опису інших пристроїв. Наприклад, ефективна проникність хвилевода із частковим заповненням може бути уведена як проникність речовини, що повністю заповнює хвилевод і характеризується такою ж сталою поширення хвилі.

### ***3.8.2. Керовані НВЧ фільтри на смужковій лінії***

Конструкція та характеристики смужкового фільтра, який також можна використовувати як фазообертач, показано на рис. 3.50.

Експериментальні результати були отримані за допомогою панорамного вимірювача. Фільтр нанесений металізацією на прямокутній полікоровій основі, на якій розміщені два резонатори зі стрибком хвильового опору. Довжина резонаторів становить 22 мм, співвідношення між шириною частин з високим та низьким імпедансом – близько 10, товщина основи дорівнює 0,65 мм, а її діелектрична проникність  $\epsilon = 9,2$ .

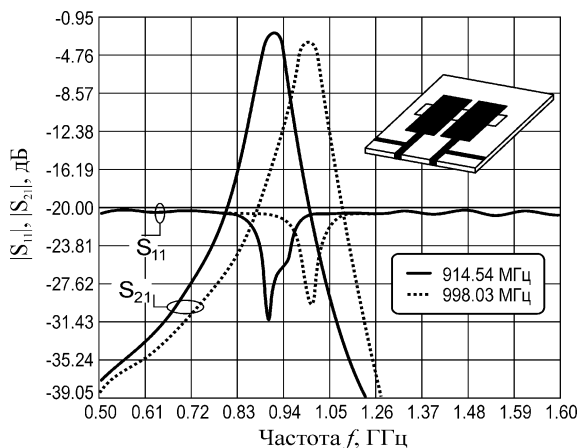


Рис. 3.50. Конструкція та характеристики дворезонаторного фільтра

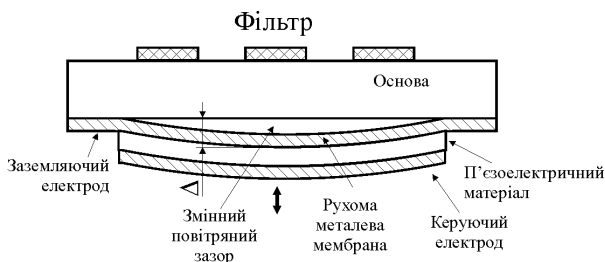


Рис. 3.51. Принцип перестройки фільтра: рухомий заземлюючий електрод (вид збоку).

Для перебудови фільтра основа імітує «керований діелектрик». Частина заземлюючого електрода «відривається» від основи у області зв'язку фільтра за допомогою п'єзоелектричного актюатора з електродами, який частково замінює заземлюючий електрод, рис. 3.51.

Верхній електрод актюатора одночасно є і рухомих заземлюючим електродом основи. Величина повітряного зазору  $\Delta$  змінюється під дією деформуючого моменту, що створюється актюатором. Така «керована основа» також може бути описана у термінах зміни ефективної діелектричної проникності. Діапазон зміни  $\epsilon_{\text{ef}}$  залежить

від проникності основи і співвідношення  $\Delta/h$ , де  $h$  – товщина основи. Ефективна проникність структури «полікор–повітря» змінюється від  $\epsilon_{\text{ef}} \approx 7$  до  $\epsilon_{\text{ef}} \approx 3$  коли зазор змінюється від  $\Delta \sim 10$  мкм до  $\Delta \sim 100$  мкм прикладенням напруги близько 300 В. Виміряні характеристики фільтра показано на рис. 3.52.

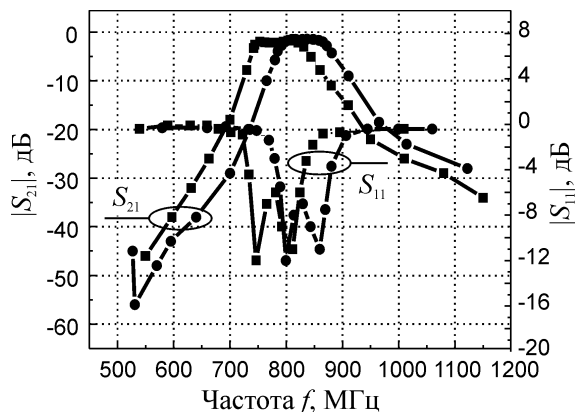


Рис. 3.52. Характеристики фільтра для двох положень заземлюючого електрода: центральна частота зсувається приблизно на 10 %, тоді як втрати не перевищують 1 дБ

Керований смуговий фільтр можна також використовувати як фазообертач. Проведені дослідження встановили відносно невелику смугу пропускання такого фільтра. Разом з тим, потрібні напруги надто високі для багатьох задач, тому далі розглядаються інші конструкції та способи керування.

### 3.8.3. Фільтри зі стрибком імпедансу, керовані з торця

Ефективне керування резонансною частотою фільтра реалізується зміною зв'язку між резонаторами зі стрибком імпедансу з торця, як показано на рис. 3.53.

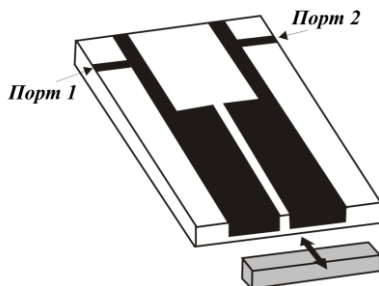


Рис. 3.53. Схема керованого фільтра В.М. Пашкова

Діелектрична пластина з високою діелектричною проникністю переміщується поблизу торцевої частини фільтра. Експеримент було проведено з використанням діелектрика з  $\epsilon = 80$  та низькими втратами. Керований з торця фільтр, складений разом з актюатором, показано на рис. 3.54.

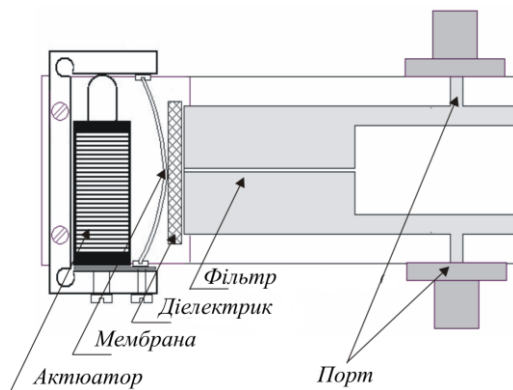


Рис. 3.54. Керований з торця фільтр зібраний разом з п'єзоактюатором

У смузі пропускання фільтра фаза змінюється більше, ніж на  $100^\circ$  (рис. 3.55).

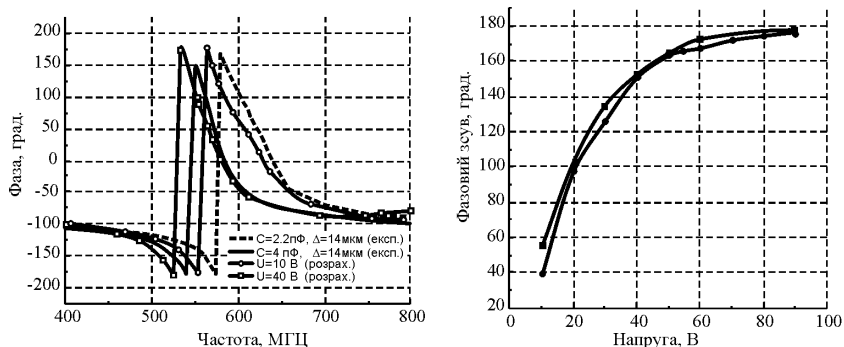


Рис. 3.55. Фазові характеристики смугового фільтра, показаного на рис. 3.54 (залежність від напруги знято для двох різних зразків)

### 3.8.4. П'єзокерований хвиеводний фазообертач

Використанню діелектричних матеріалів приділялась значна увага від самого початку розвитку техніки НВЧ. Через значні втрати на випромінювання діелектричні хвиеводи використовуються переважно в міліметровому діапазоні довжин хвиль, де електромагнітне поле зосереджено всередині діелектрика, а металеві хвиеводи мають значні втрати. Але окрім хвиеводів діелектричні матеріали широко використовуються для виготовлення таких елементів кіл НВЧ, як керовані та некеровані конденсатори, резонатори і, зокрема, як елементи фазообертачів. Використання діелектричних матеріалів у колах НВЧ перш за все зумовлено низькими втратами електромагнітної енергії та високою температурною стабільністю.

Для побудови фазованих антенних решіток активного типу електромагнітна енергія може підводитися до випромінюючого елемента через хвиевід. Антенні елементи решіток пасивного типу можуть мати вигляд відкритих відрізків хвиеводу. Хвиевідні конструкції розраховані на високий рівень передаваної потужності. Тому становить інтерес створення фазообертача, який би конструктивно легко поєднувався з відрізками хвиеводів і міг працювати на пропускання чи відбивання в активних і пасивних системах.



Повітряні щілини між діелектричним зразком та широкими стінками металевого хвильоводу навіть за дуже малих величин дають сильний вплив на умови поширення хвилі.

Виміряні нерезонансними методами значення діелектричної проникності матеріалів за наявності зазорів значно нижчі за очікувані, що означає суттєве зменшення електричної довжини лінії, а, відповідно, і зміну фазового зсуву НВЧ-сигналу у лінії. Керування за допомогою п'єзоактюатора є неструмовим, тому таке керування є економічним з точки зору споживаної потужності. П'єзоактюатор поєднує в собі переваги механічних систем із надійністю електронних. Таким чином, діелектричні структури з повітряним зазором, величина якого змінюється за допомогою п'єзоактюатора, є привабливими для створення керованих пристроїв НВЧ. Саме ефект керування поширенням хвилі за допомогою зміни повітряного зазору у композиті «діелектрик–повітря» і було покладено в основу запропонованого пристрою.

Розглянемо прямокутний хвильовод, поперечний переріз якого заповнений двома діелектричними вставками висотою  $d$ , між якими є повітряний зазор  $\Delta$  (рис. 3.56,  $a$ ).

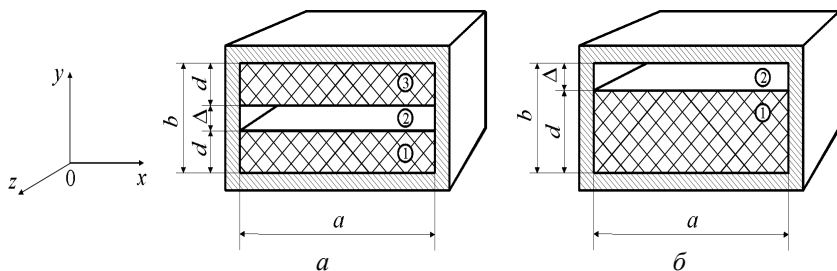


Рис. 3.56. Часткове заповнення хвильоводу діелектричним матеріалом:  
 $a$  – симетрична конструкція;  $b$  – асиметрична конструкція

Стала поширення у хвильоводі складним чином залежить від діелектричної проникності діелектричних вставок і величини повітряної щілини між вставками, або вставкою та стінкою хвильоводу. Оскільки стала поширення повно описує процес поширення хвилі у хвильоводі, то знаходження її дає змогу визначити параметри пристрою. Для практичних розрахунків та з метою порівняння зручним

є використання ефективних параметрів, які є віднесеними до відповідних параметрів стандартної конструкції. Так, ефективна діелектрична проникність  $\epsilon_{\text{еф}}$  в умовах часткового заповнення хвильоводу може бути введена як діелектрична проникність повного заповнення хвильоводу, за якої стала поширення відповідала б реальній сталій поширення у частково заповненому хвильоводі (рис. 3.57). Залежно від розміру щілини  $\epsilon_{\text{еф}}$  помітно змінюється, що й є причиною керованої зміни фази.

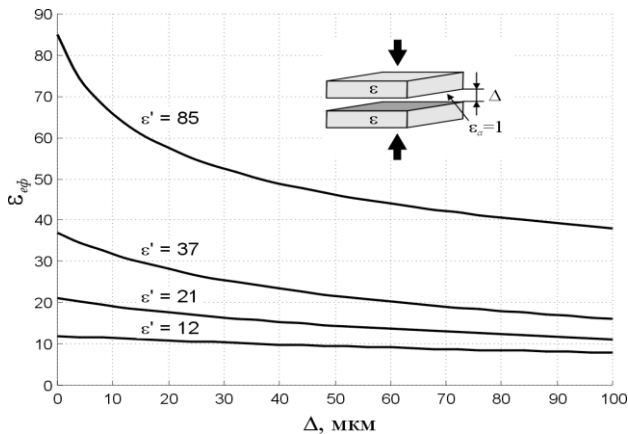


Рис. 3.57. Ефективна діелектрична проникність в залежності від повітряної щілини. Частота  $f = 10$  ГГц, висота хвильоводу  $b = 2$  мм

Конструкція п'єзокерованого фазообертача може бути різною. Так, зокрема, п'єзоелектричні актюатори можуть бути розміщені як всередині хвильоводу, так і поза ним і призводити діелектричні пластини в рух за допомогою штовхачів. Крім того, конструкція допускає велику свободу у виборі геометрії. Так, бажаний відносний фазовий зсув може бути отриманий як за рахунок застосування діелектричних матеріалів з більшими значеннями проникності, так і за рахунок збільшення довжини активної області пристрою. Особливо слід відзначити, що шляхом масштабування конструкція може бути пристосована до відповідного діапазону частот, який визначається діапазоном робочих частот хвильоводу.

Один різновид конструкції реалізований з використанням тільки однієї діелектричної пластини показано на рис. 3.58. Повітря-

ний зазор утворюється між діелектричною пластиною і широкою стінкою хвильоводу.

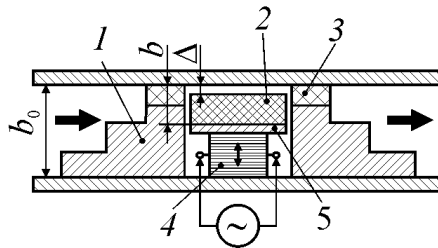


Рис. 3.58. Асиметрична конструкція хвильоводного фазообертача:  
1 – секція чебишевського узгодження; 2 – діелектрична пластина;  
3 – діелектричний трансформатор;  
4 – п'єзoeлектричний актюатор; 5 – металізація

Втрати електромагнітної енергії у пристрої зумовлені відбиванням через недосконале узгодження, втратами у металевих частинах конструкції та втратами у діелектрику. Втрати, зумовлені відбиванням, в певному частотному діапазоні можуть бути зменшені застосуванням відповідних узгоджувачів. Втрати у металевих частинах конструкції зумовлені скінченою провідністю металу і зазвичай малі в умовах використання високопровідних матеріалів або високопровідних покриттів. Визначальний вклад у втрати пристрою вносять втрати у діелектрику. Тому використання високоякісної НВЧ кераміки дає змогу очікувати, що конструкція в цілому матиме високий коефіцієнт корисної дії.

### **3.8.5. Інтегральні діелектричні фазообертачі з п'єзокеруванням**

В інтегральних мікросхемах НВЧ переважно застосовуються електронні фазообертачі, які мають певні обмеження, особливо під час використання на високих частотах. Тому розглянемо альтернативний спосіб керування фазовим зсувом, який би задовольняв сучасним вимогам ефективності.

У техніці НВЧ великих потужностей традиційно використовуються механічні способи настройки та перестройки приладів. Найбільшою перевагою механічного керування є надзвичайно низький рівень

втрат, які вносяться керуванням. Суттєвим недоліком такого способу керування є необхідність досить значних переміщень, а також статичність такого способу керування, яке, як правило, виконується вручну оператором за допомогою регульовального гвинта. Навіть за умови електричного приводу елемента керування, швидкодія такого способу є вкрай низькою і не задовольняє вимогам сучасності. Тому виникла ідея сумістити механічний спосіб керування з гібридними конструкціями, активні елементи яких виконувалися б інтегральним шляхом, а керування відбувалося б за допомогою мініатюрного п'єзоелементу.

Один із способів створення фазообертача з п'єзоелектричним керуванням показано на рис. 3.59, *а*. Над мікросмужковою лінією на певній відстані від неї розміщується діелектрична пластина. За допомогою п'єзоелектричного актюатора відстань від діелектричної пластини до поверхні мікросмужкової лінії може змінюватися, змінюється також величина ефективної діелектричної проникності  $\epsilon$ , відповідно, електрична довжина лінії, що дає змогу керувати фазовим зсувом передаваної хвилі.

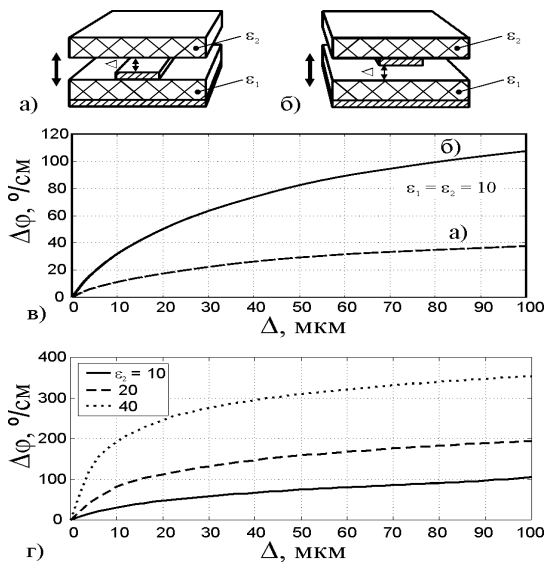


Рис. 3.59. Гібридні фазообертачі з п'єзокеруванням:  
*а* – звичайна конструкція; *б* – новий спосіб; *в* – порівняльна характеристика звичайного та нового способів; *г* – максимальний фазовий зсув залежно від проникності рухомого діелектрика

Перевагою такого способу керування є відносно низький рівень втрат електромагнітної енергії, які зумовлюються переважно втратами на випромінювання та діелектричними втратами, які можуть бути низькими за умови використання високоякісних НВЧ діелектриків. Недоліком описаного способу є порівняно низька чутливість приладу. Так, для досягнення прийнятних величин диференціального фазового зсуву, потрібні значні переміщення діелектричної пластини над лінією: для отримання фазового зсуву близько  $120^\circ$  потрібно переміщення пластини на 2 мм.

Низька чутливість описаного способу керування пояснюється тим, що в умовах використання діелектричних пластинок із проникністю, значно більшою одиниці, електромагнітне поле концентрується переважно в міжелектродному просторі, тобто зосереджене у діелектричній основі. Рухома діелектрична пластина впливає переважно на характеристики випромінювання.

Для поліпшення чутливості приладу слід забезпечити сильну взаємодію електромагнітного поля з елементом керування. Цього можна досягти, якщо на шляху силових ліній електричного поля буде діелектричне включення змінної величини з іншою діелектричною проникністю. Бажаного ефекту можна досягти, якщо сигнальний провідник лінії не закріплювати на основі, а переміщувати разом із рухомою діелектричною пластиною (рис. 3.59, б). У міжелектродному просторі такої лінії на шляху силових ліній електричного поля буде повітряний зазор. Величиною цього зазору можна керувати за допомогою п'єзоелемента.

Порівняння ефективності звичайної та нової конструкції (рис. 3.59, в) вказує на високу ефективність керування нового способу керування, яка майже втричі перевищує показники раніш описаного способу. Разом з тим, втрати електромагнітної енергії також очікуються низькими, оскільки запропонований спосіб не містить принципово дисипативних елементів.

Зниження ККД пристрою можливе за рахунок втрат на випромінювання. Керувати цією складовою можна змінюючи величину діелектричної проникності рухомої пластини. Розрахунок на рис. 3.59, г вказує на доцільність використання матеріалів з підвищеними значеннями діелектричної проникності. Таким чином, на-

віть коли довжина пристрою близька до  $1\text{ см}$  вже можна отримати фазовий зсув, близький до  $2\pi$ .

На основі описаного принципу можна побудувати фазообертачі і для інших типів ліній передачі, наприклад, копланарної лінії, рис. 3.60. Центральний провідник у такій лінії закріплюється на рухомій пластині, тоді як заземлюючі електроди закріплені на основі. Переміщення рухомої пластини спричинює зміну повітряного зазору між провідником та діелектричною основою, що проявляється у зміні ефективної сталої поширення.

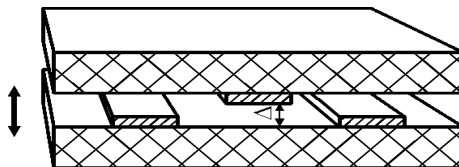


Рис. 3.60. Гібридний п'єзокерований фазообертач на основі копланарної лінії

Невпинний розвиток техніки зв'язку та навігації в бік вищих частот робить актуальною задачу створення альтернативних типів пристроїв, які були б більш ефективними щодо споживаної потужності, мали низькі втрати та високу швидкодію, а також не мали б фундаментального обмеження діапазону робочих частот.

Електронні фазообертачі, як правило, розраховані на передачу порівняно малих потужностей, і тому переважно застосовуються у комерційних системах зв'язку. Якісні показники цих пристроїв значною мірою визначаються характеристиками використовуваних компонентів, зокрема, ключів. Так, використання в якості керуючих елементів *p-i-n*-діодів дозволяє побудувати пристрій з високою швидкодією і малими потужностями керування. Однак, їх використання неминуче пов'язане з втратами електромагнітної енергії, які суттєво зростають з підвищенням робочих частот. Ключі, виконані за MEMS-технологією мають набагато привабливіші показники втрат, однак їх швидкодія і, особливо, надійність повинні бути суттєво вдосконалені.

Подібно до феритових систем фазообертачі з використанням керованих діелектричних матеріалів засновані на принципі зміни під

впливом керуючого фактора характеристик матеріалу, зокрема, діелектричної проникності. Це стосується як об'ємних, в тому числі і лінзових конструкцій, так і пристроїв з використання тонких плівок діелектричних матеріалів. Найбільшими проблемами залишаються необхідність прикладення високої керуючої напруги та порівняно високий рівень втрат, зумовлений необхідними показниками керованості матеріалів, а також проблеми узгодження.

В світлі наведених фактів актуальним є створення пристроїв, позбавлених вказаних недоліків, а саме компактних, недорогих, з високою швидкодією, низькими втратами та без фундаментального обмеження робочої частоти через частотні обмеження використовуваного фізичного явища. У системах з високими рівнями робочих потужностей поставлена задача може бути вирішена зміщенням акценту з керування параметрами заповнення лінії (феритового чи діелектричного) до керування ефективними параметрами лінії в цілому.

Що стосується інтегральних пристроїв, то окрім вдосконалення власне використовуваних матеріалів та технології їх нанесення, існує також можливість конструктивного зменшення впливу небажаних факторів, таких як складність узгодження та якнайповнішого використання можливостей керування. Таке вдосконалення інтегральних конструкцій фазообертачів можливе з використанням тонких сегнетоелектричних плівок, а також за допомогою п'єзoeлектричного керування ефективними параметрами гібридних ліній передачі, який може бути використаний для створення фазообертачів.

## Резюме

1. Існують різні методи п'єзoeлектричного керування приладами надвисоких частот (НВЧ). Їх перевага полягає у тому, що п'єзoeлектрична керуюча система знаходиться за межами НВЧ тракту, а тому не вносить втрат.

2. Для перестройки НВЧ фільтрів діелектрична підкладка смужкової лінії імітує «керований діелектрик». Частина заземлюючого електрода «відривається» від підкладки у області критичного зв'язку фільтра за допомогою п'єзoeлектричного актюатора. Величина повітряного зазору змінюється під дією актюатора. Така «коро-

вана основа» може бути описана у термінах зміни ефективної діелектричної проникності.

3. Діелектричні структури з повітряним зазором, величина якого змінюється за допомогою п'єзоактюатора, є привабливими для створення керованих пристроїв НВЧ. Ефект керування поширенням хвилі за допомогою зміни повітряного зазору у композиті «діелектрик–повітря» і було покладено в основу п'єзокерованого фазообертача.

### **Контрольні запитання до підрозділів 3.3.–3.8.**

1. Розповісти про обернений п'єзоефект у п'єзоелектроніці.
2. Розповісти про п'єзоелектричні перетворювачі енергії: звукові, ультразвукові технологічні, ультразвукові вимірники відстані та високочастотні ультразвукові.
3. Розповісти про п'єзоелектричні актюатори.
4. Розповісти про структуру багатошарового актюатора.
5. Розповісти про різні типи вигинних актюаторів.
6. Розповісти про різні конструкції керамічних осьових одношарових, багатошарових актюаторів і «муні».
7. Розповісти про елемент п'єзоелектричного струменевого принтера
8. Розповісти про п'єзоелектричні мікропозиціонери.
9. Розповісти про п'єзоелектричні двигуни (мотори).
10. Розповісти про п'єзоелектричні крокові двигуни.
11. Розповісти про п'єзоелектричні пристрої засновані на резонансі.
12. Розповісти про стабілізатори частоти.
13. Розповісти про п'єзоелектричні трансформатори.
14. Яка класифікація п'єзотрансформаторів за робочою частотою?
15. Розповісти про резонансні прецизійні датчики сили, як активні, так і пасивні.
16. Розповісти про п'єзоелектричні перетворювачі сигналів.
17. Розповісти про п'єзоелектричні фільтри.
18. Розповісти про принцип роботи п'єзоелектричних перетворювачів ультразвукових ліній затримки.
19. Розповісти про акустоелектронні пристрої, що використовуються у пристроях на поверхневих акустичних хвилях.



20. Розповіді про акустoeлектронні конструкції зустрічно-штиревих перетворювачів, металеві відбиваючі решітки, системи відбиваючих канавок.
21. Розповіді про резонансні структури у пристроях на поверхневих акустичних хвилях.
22. Розповіді про прямий
23. Розповіді про концентратор поверхневих акустичних хвиль для збудження хвилеводу.
24. Розповіді про принципову схему електроакустичного підсилювача на об'ємних хвилях.
25. Розповіді про взаємодію акустичних і оптичних хвиль.
26. Розповіді про процесори для стиснення імпульсного сигналу з лінійною частотною модуляцією на основі ізотропної брегівської дифракції.
27. Розповіді про електрокеровані п'єзопристрої.
28. Розповіді про п'єзоелектричні мікроелектромеханічні системи (MEMS).
29. Розповіді про основні матеріали і конструкції MEMS, біомедичні п'єзо-MEMS.
30. Розповіді про п'єзокеровані пристрої надвисоких частот.
31. Розповіді про мікроелектромеханічні системи (MEMS)
32. Розповіді про принцип перестройки фільтра з рухомим заземляючим електродом і схему керованого фільтра.
33. Розповіді про п'єзокерований хвилеводний фазообертач.
34. Розповіді про інтегральні діелектричні фазообертачі з п'єзокеруванням.

## 4. СИМЕТРІЯ ПОЛЯРНИХ КРИСТАЛІВ, ТЕКСТУР І КОМПОЗИТИВ

П'єзоелектричні властивості завжди анізотропні та нерозривно пов'язані з симетрією п'єзоелектричних матеріалів – кристалів, полярних текстур і композитів. Найбільш складний зв'язок симетрії та п'єзоефекту в кристалах.

Згідно з визначенням, кристалом називається тіло, яке внаслідок своїх властивостей набуває форми, обмеженої площинами (названими гранями). Зовнішня форма кристала характеризує саме ті внутрішні властивості речовини, які відрізняють кристалізований її стан від аморфного або рідинного, і зовнішнім проявленням чого є багатогранна форма кристала.

Зв'язок між геометрією зовнішньої форми і внутрішньою побудовою кристалів та їхніми фізичними властивостями встановлюється фізичною кристалографією. Математичний апарат кристалофізики використовує векторну й тензорну алгебру. Оскільки для сучасного електронного приладобудування отримання монокристалів та монокристалічних орієнтованих плівок – це одне з найважливіших завдань, то відповідно для спеціалістів-матеріалознавців таким завданням є здобуття знань як про класи й операції симетрії, так і про основні поняття векторної і тензорної алгебри.

Різні прояви симетрії в природі мають раціональне пояснення. За симетричну побудову кристалів відповідають сили взаємодії між частинками, які формують його структуру. Переривчастість (дискретність) матерії дозволяє цим частинкам розміщуватися відносно одна одної тільки згідно з певними законами за умови, що їхня енергія мінімальна, а простір заповнюється без проміжків.

### 4.1. Елементи й операції симетрії

Причина геометрично правильної зовнішньої форми кристала полягає у геометрично правильній внутрішній його будові – просторовій ґратці. Просторова ґратка кристала – абстракція, яка дозволяє описати правильне, закономірне чергування атомів або іонів у кристалі й допомагає однозначно визначити макроскопічну форму кри-

тала. Ця ґратка нескінченна й будується трансляцією елементарної комірки кристала в кристалографічній системі координат нескінченим закономірним повторенням у просторі однакових структурних одиниць. Як простий приклад на рис. 4.1 показано різні трансляції елементарної комірки двовимірного кристала на площині. Усі зображені пари векторів  $i$  є векторами трансляцій ґратки. Вектори  $a_4$  і  $b_4$  – це не примітивні вектори трансляцій, оскільки вектор трансляції  $T$  не можна виразити як  $T = n_1 a_4 + n_2 b_4$ , де  $n_1$  і  $n_2$  – цілі числа.

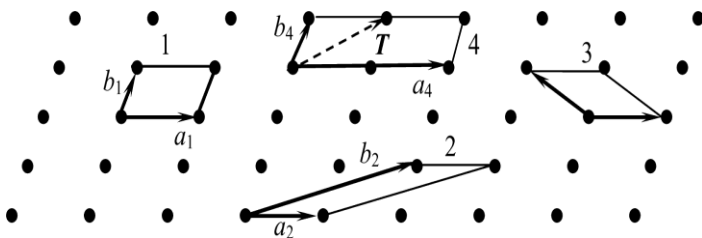


Рис. 4.1. Комірки двовимірної кристалічної ґратки

Метрика елементарної комірки ідеального кристала визначається відстанями до найближчих атомів або іонів таких самих, що й атом або іон, поміщений в початок координат. У найпростіших кристалах (наприклад, у кристалах міді, срібла, золота, лужних металів) структурна одиниця складається усього з одного атома. У кристалах складнішої структури елементарна комірка може містити в собі кілька (в органічних кристалах – понад 100) атомів або молекул. У білкових кристалах ця кількість у структурній одиниці може досягати до  $10^4$ . Кристалічні ґратки можуть суміщуватися одна з одною як у результаті трансляційних перетворень, так і внаслідок різних точкових операцій симетрії.

Для опису симетрії кристалів і їхніх фізичних властивостей, так само, як і для визначення симетрії геометричних фігур, досить уявити звичайну симетрію лише елементів простору (елементарної комірки кристала). У теорії симетрії об'єкт дослідження – фігура, тобто деяка просторова сукупність точок.

**Елементом симетрії** кінцевих фігур називають уявний геометричний об'єкт, за допомогою якого здійснюється операція симетрії. До елементів симетрії належать площини симетрії, осі симетрії та центр симетрії (центр інверсії).

**Операцією симетрії** називають операцію суміщення точки (або частини фігури) з іншою точкою (або частиною фігури). Обидві частини фігури, що суміщаються, симетричні. Операції **точкової симетрії** залишають на місці, принаймні, одну точку кінцевої фігури. Це точка перетинання всіх елементів симетрії.

Як симетричні перебудови, або **операції симетрії** для тривимірних фігур обирають *повороти* і *дзеркальні повороти*, або *повороти* й *інверсні повороти*, а також відбиття в площині симетрії. Розрізняють елементи симетрії першого і другого роду. До перших належать площина симетрії, поворотні осі симетрії і центр інверсії (симетрії), до других – складні елементи симетрії: інверсійні й дзеркально-поворотні осі.

Кристал має **вісь симетрії**, якщо після його повороту на визначений кут навколо цієї осі нове положення кристала точно збігається з вихідним положенням, рис. 4.2.

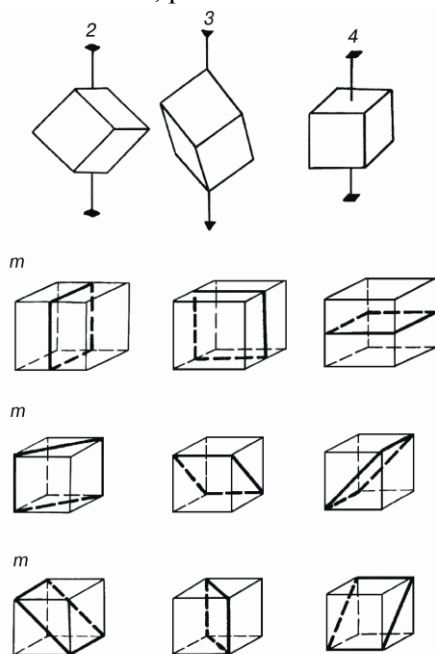


Рис. 4.2. Елементи симетрії куба: осі симетрії позначені цифрами, а площини симетрії – літерою *m*

Вісь симетрії позначають цифрою, що відповідає її порядкові. Так, у випадку осі 2 (осі другого порядку) за повного повороту на  $360^\circ$  кристал двічі займає вихідне положення. Щодо осі 4 таких буває чотири. Очевидно, що будь-який кристал або його елементарна комірка має вісь симетрії першого порядку, оскільки після повороту на  $360^\circ$  він повертається в колишнє положення. У кристалах можливі осі симетрії другого, третього, четвертого і шостого порядків і, зрозуміло, завжди є вісь 1 (про яку зазвичай не згадують).

Кристал має **центр симетрії**, якщо кожній точці кристала відповідає еквівалентна їй точка, що лежить на лінії, яка з'єднує цю точку з центром симетрії, і розміщена на такій самій відстані від центра. Позначають центр симетрії так:  $\bar{1}$ .

**Площина симетрії** дзеркально відбиває всі елементи кристала по обидва боки від неї. Позначають площину симетрії через  $m$  (від англ. *mirror* – дзеркало). Цю площину дзеркального відбиття, що здійснює суміщення симетрично однакових точок (для означення елементів симетрії конкретного класу кристала площину симетрії можна позначати також символом  $P$ ). Наприклад, дзеркальна площина, що є діагональною площиною в кубі, поділяє його на дві рівні дзеркально суміщені частини. Дзеркальну площину в міжнародній системі позначають буквою  $m$ . Вона ділить навпіл усі перпендикулярні до неї відрізки, що з'єднують симетричні (симетрично рівні) точки (частини фігури).

Як приклад на рис. 4.3 показаний набір елементів симетрії куба, що має центр симетрії  $\bar{1}$  (у його геометричному центрі), три осі 4 (четвертого порядку), три осі 3 (третього порядку), шість осей 2 (другого порядку), три площини симетрії, паралельні граням куба, і шість діагональних площин симетрії. Через велику кількість елементів симетрії кубічні кристали називають **високосиметричними**. Інші класи кристалів мають набагато меншу кількість елементів симетрії.

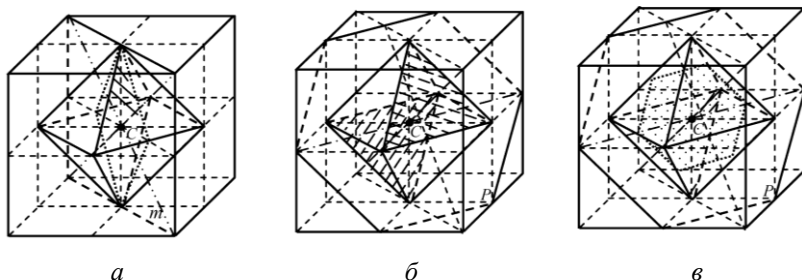


Рис. 4.3. Особливості симетрії куба й правильного октаедра, побудованого у ньому: *а* – площина симетрії *m*, що проходить через два протилежні ребра куба (розділяє як куб, так і октаедр у кубі на дві рівні частини; таких площин у кубі 6); *б* – в кубі правильні шестикутники перпендикулярні до чотирьом осей третього порядку (просторових діагоналей куба –  $\langle 111 \rangle$ ), причому площини кожного з цих шестикутників рівнобіжні двом протилежним граням октаедра; *в* – правильні шестикутники, що розділяють на рівні частини не тільки куб, але й октаедр

Лінійні розміри кристалів можуть бути досить великими, навіть більшими за 1 м, і досить малими, меншими ніж 1 мкм. При цьому кристалам властива здебільшого симетрія зовнішньої форми. Наприклад, кристали хлориду натрію й алмазу (відповідно куб і октаедр, рис. 4.3) чотири рази збігаються з вихідним положенням за один поворот навколо осі, що проходить через центри протилежних граней куба, або через дві протилежні вершини октаедра.

Набір елементів симетрії куба й октаедра однаковий. Поверхню правильного шестикутника  $\bar{P}$  (рис. 4.3, *б* і *в*) можна розглядати як інверсійну площину симетрії  $\bar{m}$  – у кубі їх чотири. Грані октаедра являють собою рівносторонні рівнобіжно розміщені трикутники, повернуті в просторі відносно один одного на кут, кратний  $60^\circ$  (два з таких рівнобіжних трикутників заштриховано). Оскільки однакову орієнтацію розглянутих трикутників у просторі може спричинити відбиття поверхнею шестикутника  $\bar{P}$  й поворот цього відбиття на кут кратний  $180^\circ$ , напрям  $\langle 111 \rangle$  у кубічних кристалах може виконувати роль як осей третього порядку (позначають як 3), так і роль інверсійної осей другого порядку ( $\bar{2}$ ); центр інверсії це також і центр симетрії  $C$ .

Площина може бути і більш складним елементом симетрії. Наприклад, площина, що проходить через правильний шестикутник (див. рис. 4.3), також поділяє куб на дві рівні частини, але вона вже не є простою дзеркальною площиною  $m$  куба. Її можна визначити як *інверсну площину*  $\bar{m}$  (інше позначення:  $\bar{P}$ ). Для виконання цієї операції симетрії (у цьому випадку суміщення куба) відбиття в площині потрібно доповнити поворотом на  $180^\circ$  навколо осі, що перпендикулярна до неї. Тобто у цьому разі потрібна «подвійна інверсія»: перша – відбиття в площині, що проходить через шестикутник, друга – відбиття в площині, паралельній діагональній площині куба, одна з просторових діагоналей якого перпендикулярна до площини шестикутника. Отже,  $\bar{m}$  – це елемент симетрії *другого роду*, що являє собою спільну дію дзеркальної площини симетрії і поворотної осі  $\bar{2}$ , перпендикулярної до цієї площини.

**Поворотною віссю симетрії  $n$ -го порядку** називається вісь  $L_n$ , з поворотом навколо якої на деякий кут  $\alpha = 360^\circ/n$ , названий елементарним кутом, відбувається суміщення симетричних (сумісно рівних) точок. Поворотні осі позначають символами 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, ...,  $\infty$ , де числа вказують на порядок осі.

Якщо мова йде не про кристал, а про довільно вибрану фігуру, то порядок поворотної осі може бути яким завгодно. Наприклад, куля має нескінченно велику кількість поворотних осей, зокрема осей нескінченного порядку (тобто куля суміщується з вихідним положенням під час повороту на будь-який кут, зокрема й на нескінченно малий). Циліндр має одну вісь нескінченного порядку й нескінченно велику кількість осей другого порядку (рис. 4.4).

У кристалах порядок можливих поворотних і дзеркально-поворотних осей строго обмежується. Ці осі можуть бути лише першого, другого, третього, четвертого і шостого порядків. Якщо є кілька осей симетрії, то вісь, порядок якої вищий від другого, називається головною.

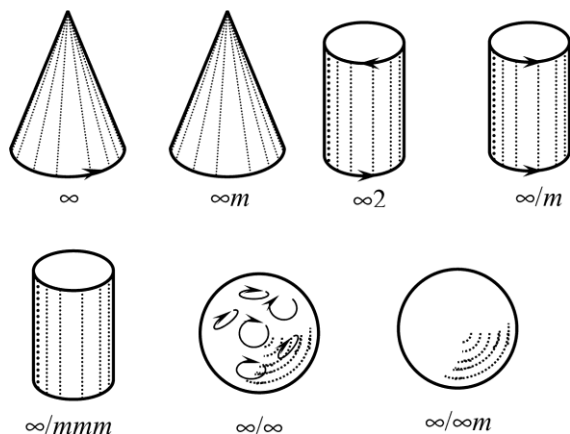


Рис. 4.4. Геометричні фігури, що символізують граничні групи симетрії Кюрі

Обидва кінці поворотної осі симетрії можуть бути різними – тоді це *полярна вісь*, як у випадку осі 4, що проходить через тетрагональну піраміду (рис. 4.5, *а*). Наявність у кристалі або тектурі полярної осі свідчить про те, що ці матеріали повинні демонструвати як піро-, так і п'єзоелектричні властивості. Таким чином, полярні осі характерні для деяких нецентросиметричних кристалів.

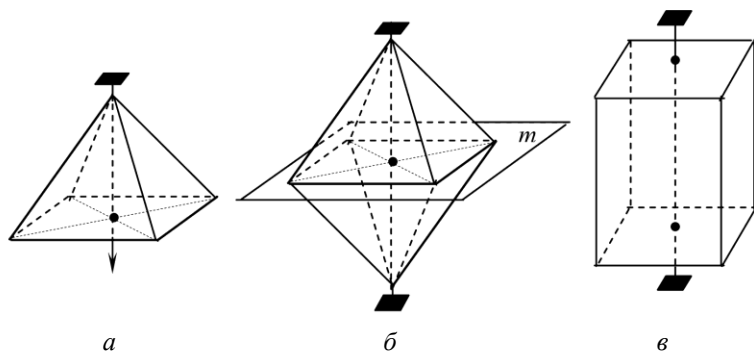


Рис. 4.5. Полярна та біполярна поворотні осі четвертого порядку:  
*а* – тетрагональна піраміда; *б* – тетрагональна біпіраміда;  
*в* – тетрагональна призма



Крім звичайних осей симетрії, існують інверсійні осі. Інверсійні осі  $n$ -го порядку (осі  $L_{ni}$ ) суміщують спільну дію поворотної осі й центра інверсії.

Показана на рис. 4.5, б площина симетрії перпендикулярна до осі 4; у цьому випадку симетрія фігури позначається як  $4/m$ . Якщо ж вісь лежить у площині симетрії, то ніяких розділових знаків не ставлять, наприклад,  $4m$ . Для кристалів позначення симетрії мають вигляд:  $m$ ,  $2m$ ,  $3m$ ,  $4m$ ,  $6m$ . Вісь симетрії першого порядку, тобто 1, при знаку  $m$  не позначають, тому що вісь симетрії першого порядку наявна завжди (з поворотом на  $360^\circ$  будь-яка фігура суміщується).

**Центр симетрії** (центр інверсії) – це особлива точка всередині фігури або елементарної комірки; вона характеризується тим, що будь-яка пряма, проведена через центр симетрії, яку позначають символом  $\bar{1}$  ( $C$ ), попадає в однакові (відповідні) точки фігури по обидва боки від центра на однакових відстанях. Симетрична перебудова в центрі симетрії – це дзеркальне відбиття в точці (рис. 4.5, б). У цій точці, подібно фотооб'єктиві, зображення інвертується.

Фігури, що можуть бути суміщені одна з одною тільки через дзеркальне відбиття, називаються енантіоморфними. Однак, згідно з визначенням, дві половинки куба, одержувані від поділу площиною  $\bar{m}$  (див. рис. 4.3), не можна вважати енантіоморфними, оскільки суміщення куба може бути виконано і за допомогою осі 3 (у цьому випадку  $[111]$ ), перпендикулярній до площини шестикутника.

Явище енантіоморфізму кристалів, виражене в утворенні лівих і правих форм (наприклад, кристалів кварцу) спричиняє енантіоморфізм фізичних властивостей. Наприклад, у лівих формах кристалів площина поляризації світла обертається за годинниковою стрілкою, а в правих – проти годинникової стрілки. Це явище важливе з погляду практичного використання таких кристалів.

Як підсумок викладеного, можна зробити такі **висновки**:

1. Операції суміщення частин фігури простими повертаннями не потребують спеціального розгляду.

2. Суміщення частин фігур під час дзеркальних поворотів досягається складною операцією – повертанням і наступним відбиттям частини фігури в площині, перпендикулярній до осі обертання.

3. Інверсійний поворот – це повертання, доповнене інверсією фігури в точці, наприклад, у точці  $O$ , яка є її центром тяжіння.

4. Операція інверсії – відбиття фігури в точці  $O$  і, якщо ця фігура суміщається сама із собою інверсією в цій точці, то ця точка називається центром симетрії і позначається через  $\bar{I}$  або  $C$ .

5. Елементами точкової симетрії, крім центра інверсії, є осі обертання та дзеркальні площини. При цьому елементарні комірки в кристалах як елементи симетрії можуть мати центр симетрії, дзеркальні площини й осі симетрії першого, другого, третього, четвертого і шостого порядків. Прості осі позначають символами 1, 2, 3, 4, 6, а дзеркальні (або інверсійні) осі –  $\bar{1}$ ,  $\bar{2}$ ,  $\bar{3}$ ,  $\bar{4}$ ,  $\bar{6}$ . Однак до групи симетрії фізичних властивостей кристалів і фізичних полів можуть входити також і осі симетрії нескінченного порядку; їх позначають знаком  $\infty$ . (Тут і далі використано загальноприйняті міжнародні символи).

Поняття «елемент симетрії» ширше, ніж поняття «операція симетрії». Елемент симетрії містить у собі всі стадії цієї операції. Наприклад, під віссю симетрії (інакше позначуваній як  $L_4$ ) розуміють сукупність операцій, яка включає  $4^0 = 1$ ,  $4^1 = 4$ ,  $4^2 = 2$ ,  $4^3 = 4^{-1}$ . Перша з операцій являє собою операцію ототожнення, друга – поворот на  $90^\circ$ , третя – поворот на  $180^\circ$  (повороти на  $180^\circ$  у протилежні боки еквівалентні). Операція  $4^3$  являє собою поворот на  $270^\circ$  у деякому напрямі, вона рівнозначна поворотові в протилежному напрямі на  $90^\circ$  ( $4^{-1}$ ).

Сукупність усіх операцій симетрії не може бути довільною. Ця сукупність утворює групу симетрії, що задовольняє визначені постулати. Поняття групи вводиться в математику в такий спосіб. Множина різних елементів  $a, b, c, \dots$  складає математичну групу, якщо вона задовольняє такі умови:

- добуток будь-яких двох елементів або квадрат якого-небудь елемента множини належить тій самій множині;

- для будь-яких трьох елементів множини виконується асоціативний закон (сполучний):  $a(bc) = (ab)c$ ;

- у множині існує одиничний (нейтральний) елемент  $e$  такий, що  $ae = ea = a$ ;

- для будь-якого елемента  $a$  існує також елемент  $a^{-1}$ , що належить тій самій множині, так що  $aa^{-1} = a^{-1}a = e$ .

Усі ці умови задовольняє кожний з 32 класів симетрії. Елементи множини тут – це симетрійні перетворення, а операція множення елементів групи – послідовне застосування цих перетворень (множення в теорії груп не еквівалентне алгебричному або арифме-

тичному множенню). Одиничним елементом для будь-якого класу симетрії можна визначити поворот навколо осі симетрії 1.

## 4.2. Класифікація кристалів за симетрією структури

**Класом симетрії** називають сукупність елементів симетрії кристала (або якого-небудь об'єкта), яка характеризує його можливі симетричні перетворення. Для кожного кристала можна обрати елементарну комірку і на її основі за допомогою трансляцій побудувати всю кристалічну ґратку. **Трансляціями** називають переміщення, кратні розмірам елементарної комірки кристала.

Як простий приклад на рис. 4.6 показано побудову різних комірок для двовимірної (2D) кристалічної ґратки. На площині кожна елементарна комірка визначається двома осями (*базисними векторами*), на основі яких будується відповідний елементарний паралелограм. Такі паралелограми заповнюють усю площину 2D кристала без проміжків.

Було показано, що в 2D кристалі можливі тільки п'ять типів ґраток, які відрізняються характерним набором елементів симетрії (такі елементарні ґратки названо *ґратками Браве*, для «двовимірного кристала» їх показано на рис. 4.6).

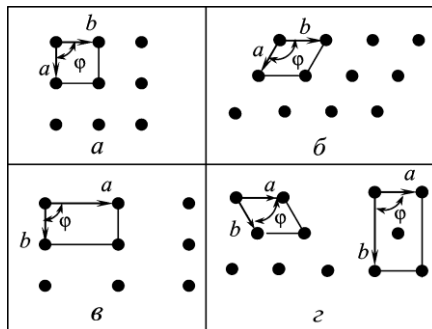


Рис. 4.6. Основні двовимірні ґратки:  $a$  – квадратна  $|a| = |b|$ ,  $\varphi = 90^\circ$ ;  $б$  – гексагональна  $|a| = |b|$ ,  $\varphi = 120^\circ$ ;  $в$  – прямокутна  $|a| \neq |b|$ ,  $\varphi = 90^\circ$ ;  $з$  – центрована прямокутна (осі показано як для примітивної, так і для прямокутної елементарної комірки, причому для прямокутної комірки –  $|a| \neq |b|$ ,  $\varphi = 90^\circ$ )

У просторі трьох вимірів ( $3D$ ) елементарною коміркою кристалічної ґратки є паралелепіпед, побудований на трьох базових векторах (рис. 4.7). Точки перетину базових векторів, тобто перетину елементарних трансляцій, що складають просторову ґратку, називають вузлами. Вузол може бути як у проміжку між матеріальними частинками, так і в центрі ваги однієї частинки або групи частинок. Як і в плоскій сітці  $2D$  ґратки, об'єм примітивної елементарної комірки  $3D$  кристала не залежить від її форми і є постійною величиною для цієї ґратки.

Просторова ґратка кристала будується на основі паралельного перенесення елементарних комірок, які, дотикаючись одна до одної цілими гранями, заповнюють весь простір без проміжків.

Як було видно ще з рис. 4.1, вибір елементарних трансляцій не однозначний. Тому з них вибирають найкоротші, які відповідають базисним векторам ґратки:  $a$ ,  $b$ ,  $c$ . Їх вибирають завжди так, щоб елементарна комірка мала максимальну кількість елементів симетрії, а отже, являла собою *точкову групу симетрії* всієї ґратки. Симетрія кристалічної структури обмежує вибір елементарних комірок, придатних для її опису. Вибір базису, а відтак і самої ґратки, має відповідати симетрії структури кристала.

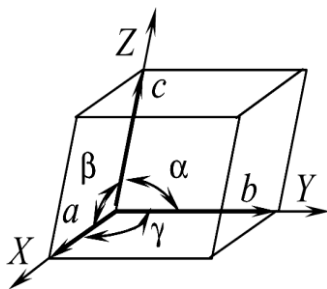
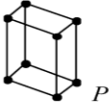
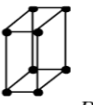
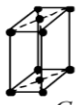
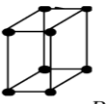
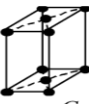
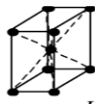
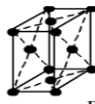
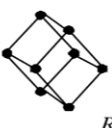
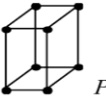

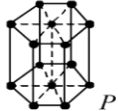


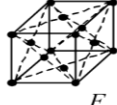


Рис. 4.7. Параметри, що визначають вибір метрики (базису) елементарної ґратки для різних класів кристалів:  $a$ ,  $b$ ,  $c$  – елементарні трансляції відповідно по осях координат  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$  (кристалографічна система координат);  $\alpha$  – кут, що лежить проти осі  $X$ ;  $\beta$  – проти осі  $Y$ ,  $\gamma$  – проти осі  $Z$

Усе різноманіття кристалічних  $3D$  структур, як показав Браве, описується за допомогою 14 типів ґраток. Їх розрізняють за базисом елементарних комірок і класифікують за сингоніями (табл. 4.1).

Таблиця 4.1

## Чотирнадцять ґраток Браве

Сингонія (Базис ґратки)	Тип ґраток			
	Примітивна	Базо- центрична	Об'ємно- центрична	Гране- центрична
<b>Триклинна</b> $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	 <i>P</i>			
<b>Моноклінна</b> $a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta \neq 90^\circ$	 <i>P</i>	 <i>C</i>		
<b>Ромбічна</b> (Орторомбічна) $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	 <i>P</i>	 <i>C</i>	 <i>I</i>	 <i>F</i>
<b>Тригональна</b> (Ромбоєдрична) $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	 <i>R</i>			
<b>Тетрагональна</b> $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	 <i>P</i>		 <i>I</i>	
<b>Гексагональна</b> $a = b \neq c$ $\alpha = 120^\circ$ $\beta = \gamma = 90^\circ$	 <i>P</i>			
<b>Кубічна</b> $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	 <i>P</i>		 <i>I</i>	 <i>F</i>

Осі координат у кристалі – це три ребра, що виходять з однієї точки вибраного паралелепіпеда, які таким чином визначають *кристалографічні осі*  $X$ ,  $Y$ , і  $Z$  (рис. 4.2). Іншими параметрами елементарної комірки є кути між цими осями:  $\alpha$  – між осями  $Y$  і  $Z$ ,  $\beta$  – між осями  $Z$  і  $X$ , а  $\gamma$  – між осями  $X$  і  $Y$ . Примітивні комірки Браве – це ті основні комірки, що дозволяють класифікувати кристали за *кристалографічними сингоніями*.

Примітивна комірка – це комірка з мінімальним об'ємом. Будь-яку лінійну періодичну структуру можна отримати, застосовувши до вихідної точки одну елементарну трансляцію.

Вибираючи комірку, Браве керувався трьома умовами:

- симетрія елементарної комірки має відповідати найвищій симетрії тієї сингонії, до якої належить кристал;
- елементарна комірка повинна мати якомога більшу кількість прямих кутів або однакових кутів та однакових ребер;
- елементарна комірка повинна мати мінімальний об'єм.

При цьому першу умову вважають важливішою за другу, а другу умову – важливішою за третю. Будь-яку кристалічну структуру можна подати за допомогою однієї з 14 комірок Браве, наведених у табл. 4.2.

Розрізняють примітивні, об'ємоцентричні, гранецентричні, базоцентричні й ромбоцентричні типи комірок Браве.

Таблиця 4.2.

**Розподіл кристалографічних точкових груп за сингоніями**

№ з/п	Сингонії	Класи симетрії
1	Триклинна	$1, \bar{1}$
2	Моноклинна	$m, 2/m$
3	Ромбічна	$mm2, 222, mmm$
4	Тригональна	$3, \bar{3}, 3m, 32, 3m$
5	Тетрагональна	$4, 4/m, 4mm, 422, 4/mmm, \bar{4}, \bar{4} 2 m$
6	Гексагональна	$6, 6/m, 6mm, 622, 6/mmm, \bar{6}, \bar{6} 2 m$
7	Кубічна	$23, m\bar{3}, \bar{4} 3m, 432, m\bar{3}m$

Отже, відповідно до відмінностей у  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  параметрах тривимірних комірок ці комірки поділяють на сингонії, які відрізняються набором елементів симетрії. Поділ на сингонії визначає вибір кристалографічної системи координат з трійкою базисних векторів, що характеризує цю систему:  $a_1$ ,  $a_2$  і  $a_3$ , або, інакше кажучи, визначає вибір метрики  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  (рис. 4.7). Відповідно до сингоній нараховується сім типів кристалічних структур: *триклинна*, *моноклінна*, *гексагональна*, *ромбоедрична*, *ромбічна*, *тетрагональна* й *кубічна*.

За характером взаємного розміщення основних трансляцій або за розміщенням вузлів усі кристалічні комірки розбиваються на чотири типи: примітивні ( $P$ ); базоцентричні ( $C$ ,  $B$  або  $A$ ); об'ємцентричні ( $I$ ), гранецентричні ( $F$ ). Комірку позначають через  $A$  (або  $B$ ,  $C$ ), якщо центровано пару граней, що перетинають трансляцію  $a$  (відповідно  $b$ ,  $c$ ).

Для детального опису різних форм кристалів використовують 32 **групи точкової симетрії**, тобто 32 види елементарних комірок, що відрізняються набором елементів симетрії. При цьому симетрію елементарної комірки визначають такими чинниками:

- метрикою елементарної комірки (тобто осяовими відрізками  $a$ ,  $b$ ,  $c$  і кутами  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ );
- розташуванням центрів ваги вузлів в елементарній комірці;
- власною симетрією вузлів ґратки;
- орієнтацією вузлів комірок відносно осей елементарних комірок.

Точковими групи симетрії називають тому, що в разі симетричних операцій залишається на місці хоча б одна точка (вузол) елементарної комірки кристала. Такою точкою, наприклад, є точка перетину всіх елементів симетрії, властивих цій елементарній комірці. Розподіл кристалів по семи системах і 32 класах наведено в табл. 4.1 і 4.2.

Для *плоских* ( $2D$ ) систем можливі не 32, а тільки десять точкових груп симетрії: 1, 2, 3, 4, 6,  $m$ ,  $mm2$ ,  $3m$ ,  $4mm$  і  $6mm$ . Їх пояснює рис. 4.8 (усі інші перетворення симетрії виводять  $2D$  ґратку з її площини). Тільки ці сполучення елементів симетрії залишають точку в заданій площині. В усіх двовимірних точкових групах основна вісь симетрії перпендикулярна до розглянутої площини, а площина симетрії проходить уздовж цієї осі. Формально вважається, що в групі  $m$  площина симетрії проходить уздовж осі  $1$ , що перпендикулярна до цієї площини.

Наведені на рис. 4.8 групи симетрії не мають центра симетрії – це визначає, що всі такі кристали належать до ***п’єзоелектричних класів***. Більш того, ці кристали мають полярну вісь, тобто вони є представниками ***піроелектриків***.

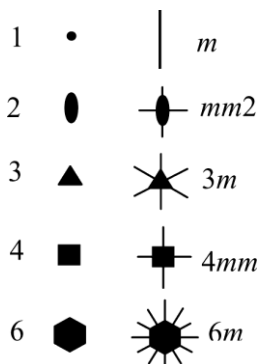


Рис. 4.8. Десять плоских кристалографічних груп симетрії

Приклади симетрії плоских сіток трапляються, коли розглядають симетрію двовимірних кристалів або симетрію грані кристала, і особливо, коли вивчають фігури травлення або закономірне наростання на гранях кристала.

Для *тривимірних* (3D) систем точкових класів симетрії 32 та їх розподіл за сингоніями наведено в табл. 4.2. Використовувані при цьому сукупності елементів симетрії – це не випадкові набори елементів симетрії, а строго закономірні математичні угруповання. Такі сукупності виводять за визначеними правилами додавання елементів симетрії.

Елементи симетрії матеріальних фігур можуть, «складаючись», породжувати нові елементи симетрії. Досить знайти перші два-три елементи симетрії, щоб визначити повну сукупність усіх наявних у матеріальній фігурі елементів симетрії. Наприклад, для кубічної точкової групи  $m\bar{3}m$  набір елементів симетрії такий:  $3L_4$   $4L_3$   $6L_2$   $9P$   $4\bar{P}C$ . Нагадаймо, що буквою  $L_n$  позначено вісь симетрії  $n$ ,  $P$  – дзеркальну площину симетрії,  $\bar{P}$  – інверсну площину симетрії, а  $C$  – центр інверсії (центр симетрії).



Сукупність елементів точкової симетрії кубічного класу  $m\bar{3}m$  показано на рис. 4.9. У такій симетрії кристалізується більшість металів, атомних напівпровідників типу алмазу, лугогалоїдні кристали і т. ін.

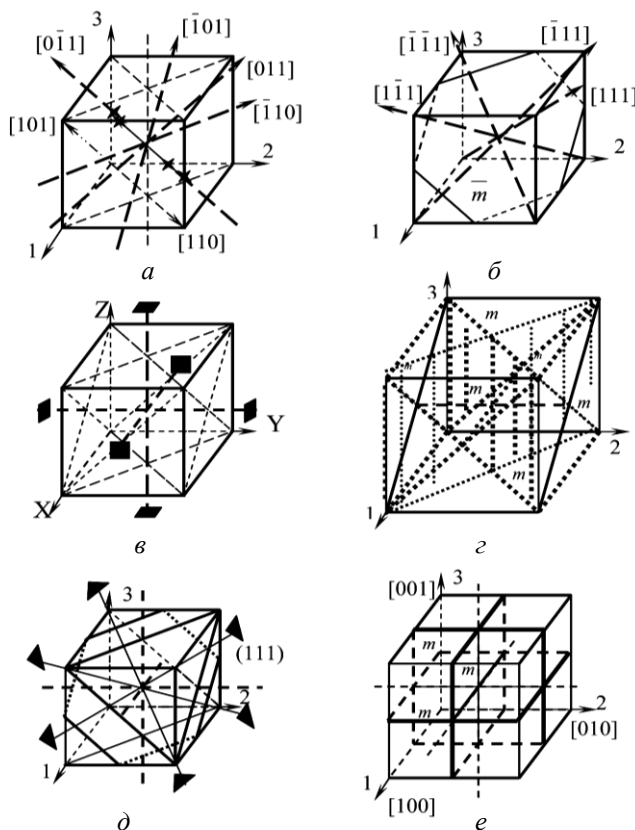


Рис. 4.9. Елементи симетрії для кубічної  $m\bar{3}m$  точкової групи:  $a - 6L_2$  (шість осей другого порядку, що проходять через середини протилежних ребер куба);  $б - 4L_3$  (чотири просторові діагоналі куба);  $в - 3L_4$  (три осі четвертого порядку, що проходять через середини протилежних граней куба);  $г - 6P$  (шість площин симетрії, що проходять через протилежні ребра куба);  $д - одна з чотирьох інверсних площин симетрії  $\bar{P} \equiv \bar{m} \equiv (111)$ : ці площини (правильні шестикутники) розташовуються перпендикулярно до відповідних просторових діагоналей куба ( $L_3$ );  $е - три площини симетрії, що проходять через середини граней куба$$

Для ідентифікації точкової групи симетрії (наприклад,  $m\bar{3}m$ ) не обов'язково виписувати всі її елементи – досить вказати тільки *породжувальні елементи симетрії*. Такий спосіб позначення точкових груп симетрії названо *кристалографічною номенклатурою*. Породжувальними називають ті елементи симетрії, які потрібно задати, щоб одержати всі елементи симетрії матеріальної фігури або кристала.

*Повний набір елементів симетрії будь-якої матеріальної фігури називається групою (видом) симетрії цієї фігури*. Різні автори пропонували різні способи вибору породжувальних елементів симетрії. Наприклад, фізики-теоретики віддають перевагу номенклатурі А. Шенфліса, наведений в більшості навчальних посібників з кристалографії.

Річ у тім, що зазвичай симетрія більшості матеріальних фігур (наприклад, елементарних комірок кристала) характеризується декількома елементами симетрії, але не всі вони незалежні. Залежність між елементами симетрії впливає з теорем про сполучення елементів симетрії структур, основні з яких можна в спрощеному вигляді сформулювати так:

- якщо в матеріальній фігурі є дві пересічні під кутом  $\alpha$  площини симетрії, то на їх перетині виникає вісь симетрії порядку  $n = 360^\circ/2\alpha$ ;

- сумарне симетричне перетворення – два повороти на  $180^\circ$  – можна замінити послідовним відбиттям у двох взаємно перпендикулярних площинах;

- на перетинанні парної осі й площини симетрії виникає центр симетрії.

Залежно від кількості особливих (одиничних) напрямів та наявних осей симетрії кристали підрозділяють на *три категорії*: вищу, середню й нижчу.

Основна ознака належності кристала до **нижчої** категорії симетрії – це те, що він не має осей симетрії порядку, вищого за другий. Нижчою категорією симетрії класифікують *триклинну, моноклінну й ромбічну* сингонії. Найменше поширені в природі кристали з ґраткою, в основу якої покладено комірку з трьома нерівними ребрами і трьома нерівними кутами. *Триклинна* ґратка єдина, що не має ніяких елементів обертальної симетрії чи дзеркальних площин. Усі ґратки мають центр інверсії.

До кристалів **середньої** категорії за симетрією належать ті, у яких обов'язково наявна одна вісь симетрії порядку, вищого за другий, – головна вісь. Крім головної осі, можуть бути осі 2, площина  $m$  і центр симетрії  $C$ . За середньою категорією симетрії класифікують *тригональну, тетрагональну й гексагональну* сингонії.

**Вищою** категорією симетрії характеризуються кристали кубічної симетрії (кубічної сингонії), головна відмітна ознака яких – наявність чотирьох осей третього порядку ( $4L_3$ ).

Серед багатьох тисяч природних і штучно синтезованих кристалів, структуру яких вивчено, більше половини припадає на частку кристалів нижчої категорії. Майже всі метали і їхні сплави кристалізуються в класі  $m\bar{3}m$  кубічної сингонії або в класі  $6/mmm$  гексагональної сингонії.

Такі напівпровідники, як германій, силіцій належать до класу  $m\bar{3}m$ , але в переважній більшості напівпровідникові кристали, зокрема і GaAs, належать до точкової групи симетрії  $\bar{4}3m$  кубічної сингонії (структура типу сфалериту) і до точкової групи симетрії  $6m2$  гексагональної сингонії (структура типу вюртциту). Майже немає речовин, що кристалізуються за класами 4, 3, 6,  $\bar{4}32$ .

### 4.3. Граничні групи симетрії

*Граничними групами симетрії, або групами Кюрі* називають такі точкові групи симетрії, які мають осі симетрії нескінченного порядку ( $\infty$  і  $\infty$ ). У табл. 4.3 граничні групи симетрії завершують класифікацію точкових груп симетрії геометричних фігур і містять 32 точкові групи симетрії кристалів. Таких груп сім; їх зображують фігурами тіл обертання (див. рис. 4.3).

Ці групи описують симетрію кулі, циліндра й конуса.

**Конус** можна розглядати як піраміду, циліндр – як призму з нескінченною кількістю граней, а кулю – як граничну фігуру об'ємних багатогранників (*тетраедр, куб, октаедр, додекаедр, ікосаедр*). Куля має нескінченно велику кількість поворотних осей, навіть нескінченного порядку (тобто суміщується з вихідним положенням з поворотом на кожний, зокрема й на нескінченно малий кут). Правильні багатокутники з кількістю сторін  $n$  мають осі симетрії того ж порядку, що й кількість сторін.

Звичайний **циліндр** має одну вісь нескінченного порядку і нескінченну кількість осей симетрії другого порядку, перпендикулярних до осі  $\infty$ . Крім того, циліндр має одну перпендикулярну до осі  $\infty$  площину симетрії, нескінченну кількість площин, що проходять через вісь  $\infty$ , і центр симетрії. Групу симетрії такого циліндра позначають як  $\infty/mmm$ . Цю ж групу симетрії має еліпсоїд обертання.

Якщо циліндр закручений (скручений) навколо осі  $\infty$ , то всі його площини симетрії зникають. Групу симетрії такого циліндра позначають через  $\infty 2$ . Циліндр, який обертається, не має поздовжніх площин симетрії (група  $\infty/m$ ). Нерухомий конус має вісь симетрії  $\infty$  та площини симетрії, які проходять через неї (група симетрії  $\infty mm$ ), а конус, що обертається, має тільки вісь симетрії  $\infty$  (група  $\infty$ ).

**Куля** як геометрична фігура може належати до двох груп симетрії. У першому випадку для кулі характерно те, що всі її діаметри (кількість їх нескінченна) мають симетрію циліндра (звичайного) і його групу симетрії позначають як  $\infty/\infty/mmm$  (або ж  $\infty/\infty m$ ). У другому випадку куля має діаметр із симетрією закрученого циліндра. Групу симетрії такої кулі позначають так:  $\infty/\infty/2$ . Реальним фізичним образом такої фігури є куля, «вирізана» із середовища, яке обертає площину поляризації світла (наприклад, з розчину цукру у воді).

Взаємне підпорядкування граничних груп симетрії кінцевих фігур показано на рис. 4.10, а їх символічне позначення – на рис. 4.11.

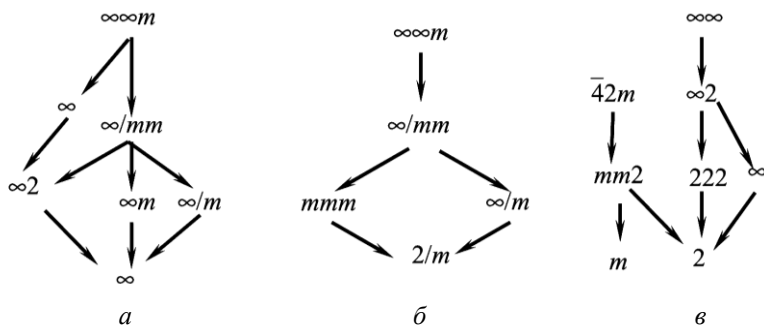


Рис. 4.3.1. Схеми супідрядності груп симетрії: *a* – для граничних груп симетрії; *б* – для груп симетрії властивостей однорідного тіла, які описуються симетричним тензором; *в* – для груп симетрії властивостей однорідного анізотропного тіла, що описуються аксіальним тензором

Група  $\infty$  має тільки одну вісь симетрії нескінченного порядку. Ця група полярна і енантіоморфна, оскільки конус, що представляє цю групу, може обертатися як вправо, так і вліво. Вона гранична для кристалографічних груп – 6, 4, 3, 2, 1.

Дуже важливою групою є група симетрії  $\infty m$ . Саме вона визначає симетрію більшості **полярних текстур** (наприклад, симетрію поляризованої п'єзокераміки). Група симетрії  $\infty m$  містить у собі вісь симетрії нескінченного порядку і нескінченну кількість поздовжніх площин симетрії. Її символізує *нерухомий коловий конус*. Група полярна, але не енантіоморфна. Таку симетрію має однорідне електричне поле: вектор напруженості електричного поля  $E$  зображується полярною стрілкою, як показано на рис. 4.11, а. Кінці стрілок несумісні. Поперечних елементів симетрії немає, але вздовж стрілки проходить нескінченна кількість поздовжніх площин симетрії.

Група симетрії  $\infty/m$  містить вісь нескінченного порядку, поперечну площину симетрії і центр інверсії. Цю симетрію має обертовий циліндр. Торці циліндра тільки видаються однаковими: Якщо розглядати з одного торця, циліндр обертається за годинникову стрілку, а якщо з другого торця – проти годинникової стрілки. Вісь симетрії такого циліндра « $\infty$ » не полярна: обидва її кінці суміщаються один з одним, відбиваючись у поперечній площині  $m$ . Циліндр, що обертається вправо, можна сумістити з циліндром, що

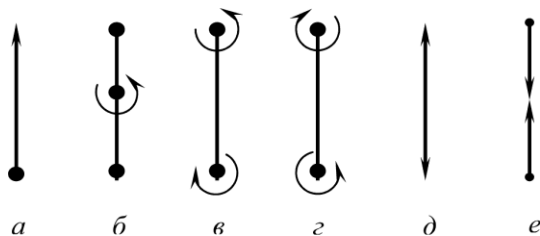


Рис. 4.3.2. Приклади графічного пояснення поняття полярності й аксіальності напрямів: а – полярний вектор (напруженість електричного поля); б – аксіальний вектор (напруженість магнітного поля); в і г – біаксіальні напрями (величина лівого та правого поворотів площини поляризації; д і е – біполярні напрями (відповідно напруження розтягання та стиснення)

обертається вліво, перевернувши й наклавши один на одного без відбиття, що зумовлює брак енантіоморфних форм із симетрією  $\infty/m$ .

Симетрію  $\infty/m$  має поле постійного магніту й магнітне поле постійного струму. Вектор напруженості магнітного поля  $\mathbf{H}$ , так само як і вектор індукції  $\mathbf{B}$ , – це аксіальний вектор. Його позначення показано на рис. 4.11, б: відрізок довжиною  $|\mathbf{H}|$  і колова стрілка, яка вказує напрям обертання. У такої стрілки є поперечна площина симетрії, але немає поздовжніх площин симетрії. Північний і південний полюси магнітного поля  $\mathbf{H}$  переходять один до одного за допомогою операції симетрії, властивій самому полю. Полюси ж електричного поля не переходять один до одного ні за ніякими операціями симетрії.

Фізичну суть різної симетрії магнітного й електричного полів відображено в рівняннях Максвелла. Для полярного вектора електричної індукції  $\mathbf{D}$ :

$$\operatorname{div} \mathbf{D} = \rho,$$

де  $\rho$  – об'ємна густина заряду, а для аксіального вектора індукції  $\mathbf{B}$  магнітного поля

$$\operatorname{div} \mathbf{B} = 0.$$

Ці два рівняння математично виражають той факт, що силові лінії електричного поля не замкнуті, оскільки наявні позитивні і негативні заряди, на яких починається і закінчується полярний вектор  $\mathbf{E}$ . Навпаки, силові лінії магнітного поля замкнуті через дзеркальну однаковість полюсів магніту і відсутність магнітних зарядів.

Аксіальним вектором є також векторний добуток векторів  $[\mathbf{A} \times \mathbf{B}]$ , який змінює знак у разі переходу від правої системи координат до лівої (і навпаки) або зі зміною порядку векторів.

До групи  $\infty 2$  включено вісь симетрії нескінченного порядку й нескінченну кількість поперечних осей 2. На рис. 4.4 цю групу було подано циліндром, кінці якого закручено в різні боки; у цій групі можливий енантіоморфізм. Позначення симетрії  $\infty 2$  показано на рис. 4.11, г. Вона характерна для обертання площини поляризації в анізотропному середовищі: незалежно від того, як спостерігається циліндр – знизу чи зверху – праве обертання залишається правим, ліве – лівим.

Група  $\infty/mmm$  відповідає згідно із симетрією нерухомому циліндрові (див. рис. 4.4) і позначається стрілкою з двома однаковими кінцями (рис. 4.11,  $\delta$  і  $e$ ). До цієї групи входять такі елементи точкової симетрії: одна вісь нескінченного порядку, одна поперечна й нескінченна множина поздовжніх площин симетрії, нескінченна множина поздовжніх осей 2 та центр симетрії. Таку симетрію має одноосьове механічне напруження стискання або розтягування, яка є тензорною величиною. Роль тензорів у фізиці твердого тіла розглянуто далі.

Симетрії групи  $\infty/\infty m$  відповідає симетрія звичайної кулі (див. рис. 4.12): є центр симетрії та нескінченна множина осей нескінченного порядку та площин симетрії. Це симетрія тензорів нульового рангу, властива таким скалярним впливам, як гідростатичне стискання або однорідне нагрівання.

Група  $\infty/\infty$  містить нескінченну множину осей симетрії нескінченного порядку без площин і центра симетрії. На рис. 4.12 її було подано своєрідною кулею, усі діаметри якої закручені по правому або лівому гвинту відповідно до правої або лівої енантіоморфної форми. Таку симетрію має обертання площини поляризації в ізотропному середовищі.

Тридцять дві точкові групи симетрії кристалічних багатогранників – це підгрупи семи граничних груп, як це наведено далі у табл. 4.3.

#### **4.4. Зв'язок між симетрією і фізичними явищами.**

Характерні ознаки фізичних властивостей кристалів – це їх анізотропія і симетрія.

#### ***П'єзоелектричні кристали завжди анізотропні.***

Властивості анізотропних кристалів, на відміну від ізотропних, виявляють досить високу чутливість до впливу зовнішніх полів. Зовнішні впливи, такі як теплота, механічне напруження, а також електричне й магнітне поля або додавання чужорідних атомів до кристала можуть змінювати умови динамічної рівноваги його час-

Таблиця 4.3.

## Точкові групи симетрії кристалів

Елементи симетрії	Міжнародне позначення	Сингонії
1 $C$	$\frac{1}{1}$	Триклінна
2 $m$ $2, m, C$	2 $m$ $2/m$	Моноклінна
$2^3$ $2, m^2$ $2^3, m^3, C$	222 $mm2$ $mmm$	Ромбічна
4 $4, 2^4$ $4, m, C$ $4, m^4$ $4, 2^4, m^5, C$ $\bar{4}$ $4, 2^2, m^2$	4 42 $4/m$ $4mm$ $4/mmm$ $\bar{4}$ $4 \frac{\bar{2}}{2} m$	Тетрагональна
3 $3, 2^3$ $3, m^3$ $\bar{3}$ $\bar{3}, 2^3, m^3, C$ 6 $3, m (\bar{6})$ $3, 2^3, m^4$ $6, 2^6$ $6, m, C$ $6, m^6$ $6, 2^6, m^7, C$	3 32 $3m$ $\bar{3}$ $\bar{3}m$ 6 $\bar{6}$ $\bar{6}m2$ 622 $6/m$ $6mm$ $6/mmm$	Тригональна      Гексагональна
$2^3, 3^4$ $2^3, \bar{3}^4, m^3, C$ $\bar{4}^3, 3^4, m^6$ $4^3, 3^4, 2^6$ $4^3, \bar{3}^4, 2^6, m^9, C$	23 $m\bar{3}$ $\bar{4}3m$ 432 $m\bar{3}m$	Кубічна



частинок, тобто змінювати симетрію кристала, а отже, і його властивості. Можливість керування властивостями за допомогою зовнішніх впливів дозволяє створювати на основі кристалів перетворювачі різних видів енергії й інформації.

Зв'язок фізичних властивостей кристалів з їх симетрією сформулював Непман так: **симетрія фізичних властивостей кристала не нижча за симетрію його структури**. Це означає, що структура кристала завжди містить усі елементи симетрії його властивостей (але може мати й інші елементи симетрії).

Принцип Неймана до конкретних (експериментальних) ситуацій застосував Кюрі. Відповідно до принципу Кюрі кристал, що підпадає під зовнішній вплив, має ті елементи симетрії, які загальні для кристала, коли немає впливу, і для впливу, якщо немає кристала. Тобто в системі **кристал – вплив** залишаються тільки їхні **загальні** елементи симетрії. Геометричною ілюстрацією принципу Кюрі може бути випадок накладання двох симетричних фігур одна на одну: при цьому створюється фігура, що має тільки ті елементи симетрії, які є загальними для обох фігур за заданого їх взаємного розміщення.

Отже, поняття симетрії розширюється. Симетрію розглядають як стан простору, характерний для середовища, у якому відбувається таке явище. Наприклад, вирощуючи кристал, треба враховувати:

- стан та побудову середовища (наприклад, розчин або розплав речовини кристала);
- рух затравки зростаючого кристала відносно середовища, що його формує (або рух середовища відносно зростаючого кристала);
- вплив на вирощуваний кристал інших фізичних чинників.

Форма вирощеного кристала зберігає тільки ті елементи власної симетрії, що збігаються з накладеними на нього елементами симетрії середовища, і в результаті частина елементів симетрії кристала зовні зникає. Тобто зберігаються тільки ті елементи власної симетрії, що збігаються з елементами симетрії середовища. Отже, кристал реагує на зміну умов кристалізації. Тому різним умовам кристалізації відповідають різні власні форми кристала. За надто відмінних фізико-хімічних умов мінерали одного й того самого хімічного складу кристалізуються в різні структури (явище *поліморфізму*). Такими є, наприклад, мінерали чистого вуглецю: кубічний

алмаз, гексагональний алмаз, графіт, фулерен, графен, вуглецеві нанотрубки і ін.

Загальною властивістю є те, що в них «немає» таких елементів симетрії, як *центр симетрії*, *поперечні площини симетрії* (*проті та дзеркальні*) і *нескінченна множина осей симетрії*, розміщених перпендикулярно і навкісно відносно існуючої осі. Сукупність цих *відсутніх* елементів симетрії і є тим, що Кюрі визначив як *дисиметрію*. Отже, можна стверджувати, що піроефект можливий у всіх середовищах, що мають зазначену дисиметрію.

Одним з яскравих прикладів виявлення нових властивостей кристалів за дисиметрії варто вважати термоп'єзоелектричний ефект: появу піроелектричних властивостей у неполярних ацентричних кристалах у разі анізотропного обмеження деформацій. Часткове обмеження деформацій у 10 класах кристалів – «істинних п'єзоелектриках» – призводить до зниження симетрії електротеплового відгуку за рахунок анізотропії механічного впливу.

Ще один приклад дисиметрії, застосовуваний у техніці, – електроіндукований п'єзоэффект. Без електричного поля електрична кераміка центросиметрична і немає п'єзоэффекту. Однак прикладене поле (вектор) індукуює у кераміці полярну вісь і, отже, індукуює п'єзоелектричний відгук. У кераміці під дією зовнішнього поля зникає «сферична симетрія» властивостей. У разі досить великої діелектричної проникності діелектрика (наприклад, у сегнетоелектриках з розмитим фазовим переходом) електроіндукований п'єзоэффект може бути рекордно великим.

Характерні приклади виявлення дисиметрії – ефекти, використовувані в недавно розроблених композитних п'єзоелементах типу «*Cymbal*» і «*Moonie*». П'єзоелектричні пластинки в цих елементах жорстко з'єднуються по краях із пружним металом, що перешкоджає виявленню поперечних п'єзодеформацій. У результаті в кілька разів зростає поздовжній п'єзоэффект.

Принцип Кюрі дозволяє за точковою симетрією кристала передбачити, які фізичні ефекти певної симетрії можуть бути в ньому. Однак умови симетрії, які впливають з основного закону кристалолофізики, через свою «абстрактну» природу вважаються тільки потрібними, але не достатніми для реалізації того чи того фізичного явища.

Наприклад, п'єзоелектричний ефект не реалізується в кристалах кубічної точкової симетрії 432, що, як видно з табл. 4.3, належить до точкових груп, що не мають центра симетрії. При цьому, втім, не враховується той факт, що в кристалах групи симетрії 432 є такий елемент точкової симетрії другого роду, як інверсійна площина  $\bar{P}$ , що не виключає наявності в цій групі центра симетрії.

Прямий та обернений п'єзоефекти виникають тільки в 20 з можливих 32 класів кристалів, кожний з яких відрізняється своєю групою симетрії. Ці групи складаються з набору елементів симетрії – осей симетрії, площини симетрії й центра симетрії.

**Кристали із центром симетрії не можуть бути п'єзоелектриками.** Таких класів кристалів 11 (з 32 можливих). Крім того, є ще один клас, який належить до нецентросиметричних, але п'єзоефект в ньому не спостерігається. Тому неп'єзоелектричних класів кристалів у сукупності всього 12.

#### 4.5. Симетрія композиційних п'єзоматеріалів

Матеріали, що складаються з двох або більшої кількості різних компонентів, називають **композиційними** (композитами). Власності таких матеріалів у значній мірі пов'язані з геометричним розташування компонентів, що й є підставою для розглядання симетрії композитів. У зв'язку з тематикою цієї книги далі розглядаються тільки **п'єзоелектричні** композитні матеріали.

П'єзокомпозити, що зазвичай складаються з п'єзоелектричних та полімерних компонентів, широко використовуються електронною технікою і є дуже перспективними матеріалами внаслідок можливості ефективного **керування параметрами** композитів – як електричними, так і механічними. Переваги композитів – це високі коефіцієнти зчеплення, низький акустичний імпеданс, який добре узгоджується із імпедансом води або тканин людини, механічна гнучкість, широка частотна смуга пропускання сигналів у поєднанні з низькою механічною добротністю і можливістю зробити просте структурування електродів. Тому п'єзоелектричні композиційні матеріали особливо корисні для під-

водної гідролокації, для медичних діагностичних ультразвукових досліджень, для приладобудування тощо.

Крім п'єзоелектричних ефектів, деякі п'єзокомпозити демонструють **магнітоелектричний ефект**. Такі композити складаються з керамічних магнітострикційних і п'єзоелектричних компонентів і здатні продукувати електричний відгук (напругу або струм) під час зміни зовнішнього магнітного поля.

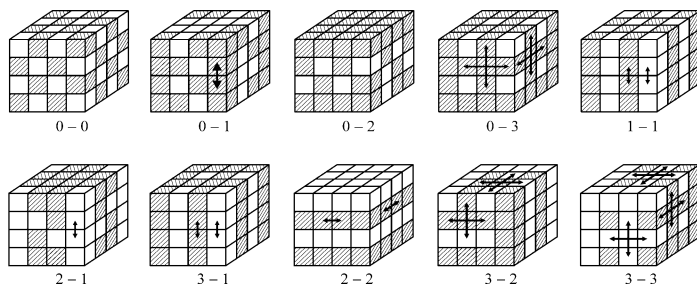


Рис. 4.12. Класифікація двофазних композитів за принципом зв'язності

Для **класифікації** різних композиційних структур Ньуненим було введено поняття «зв'язності» (англ. *connectivity*).

З метою аналізу *двокомпонентного композиту*, зв'язність кожного компоненту визначається таким чином: якщо компонент пов'язаний сам із собою в усіх  $X$ ,  $Y$  і  $Z$  напрямках, то він позначається цифрою «3», а якщо компонент пов'язаний тільки у напрямку  $Z$ , то він позначається цифрою «1». Відсутність зв'язку між компонентами позначається як «0».

З такого запису двофазний композит ототожнюється з двома числами:  $m-n$ . Число  $m$  позначає зв'язність **активного** компонента: наприклад, у разі *п'єзокомпозиту* це – п'єзоелектрик, а у разі *пірокомпозиту* це – піроелектрик). Число  $n$  – це позначення неактивного компонента (наприклад, це полімер).

В літературі розглядаються декілька типів двофазних композитів: 0-0, 1-0, 2-0, ..., 3-2, 3-3, як то показано на рис. 4.12. Наприклад, композит класу 0-0 зображено у вигляді двох регулярно розташованих у просторі заштрихованих і незаштригованих кубиків: кожний з них *ніде не стикається* з таким же кубиком. В той час для

композиту класу 1-0 характерним є зв'язок однакових заштрихованих кубиків: вони пов'язані один з одним *вддовж Z напрямку*, і так далі. Структура класу 2-2 вказує на те що п'єзоелектричні та полімерні листи укладаються поперемінно, а клас 3-3 нагадує схожий на джунглі тренажерний зал: як хаотичний як для п'єзоелектричної, так і для полімерної компонент, що вбудовані у 3-D структуру полімеру.

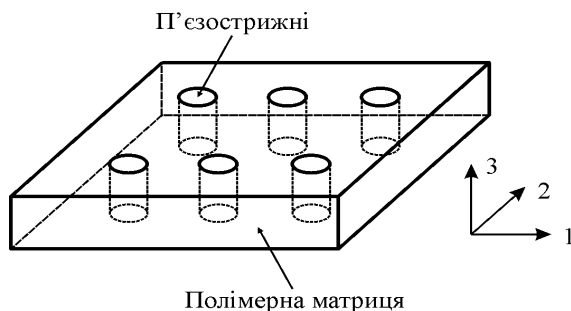


Рис. 4.13. Композит із зв'язністю 1-3, що складається з п'єзоелектричних стрижнів та полімеру

Важливий для практичного застосування композит класу 1-3 має структуру, в якій п'єзоелектричні стрижні (одномірно пов'язані) розташовані у 3-розмірно пов'язаній полімерній матриці, рис. 4.13.

Часто використовуються також п'єзокомпозити із зв'язністю 3-1, рис. 4.14. Вони можуть всередині мати п'єзокераміку у формі бджолиних стільників і заповнені 1-розмірно пов'язаною полімерною фазою.

Вплив на властивості композиту зв'язності та властивостей компонентів можна поділити на три основних ефекти: ефект **суми**, ефект **комбінації** і ефект **добутку**.

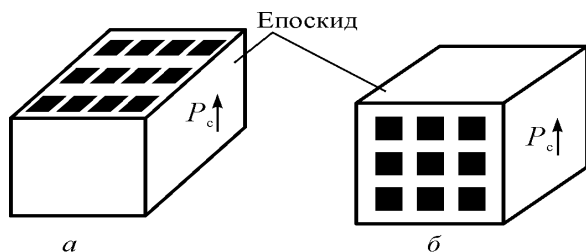


Рис 4.14. Композит із зв'язністю 3-1 із різною конфігурацією електродів паралельною (а) і послідовною (б) до спонтанної поляризації

**1. Ефект суми.** Розглядається лише *одна* з багатьох фізичних властивостей композиту та компонентів. Якщо припустити, що компонента 1 має властивість, що характеризується параметром  $Y_1$ , а компонента 2 – параметром  $Y_2$ , то у композиті спостерігається деяке *проміжне* «вихідне значення» цього параметра – між  $Y_1$  і  $Y_2$ . У разі двокомпонентної системи властивості компонентів перетворюються у композиті в сумарну функція  $Y^*$ , зображену на рис. 4.15.

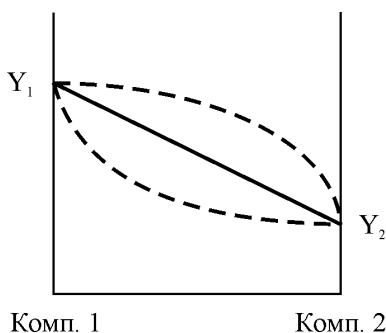


Рис. 4.15. Ефект суми у двокомпонентному композиті

При цьому ефекті залежність отриманого у композиті параметру від об'ємної частки компонентів може характеризуватись не тільки лінійною залежністю, але мати увігнуту або опуклу форму. Важливе лише те, що усереднене значення параметру  $Y^*$  в композиті не буде ні більшим за значення  $Y_1$ , ні меншим, ніж  $Y_2$ .

Наприклад, розглядається діелектрична проникність  $\epsilon^*$ , отримана у композиті з часток рутилової кераміки, у якій  $\epsilon_1 = 100$ , у суміші з полімером поліетиленом з  $\epsilon_2 = 2,5$ . Діелектрична проникність композиту залежить від об'ємної частки кераміки, але не може перевищити значення  $\epsilon_1$ .

**2. Комбінаційний ефект.** Компоненти композиту характеризуються двома різними властивостями:  $Y$  і  $Z$ . У цьому разі, в деяких випадках, усереднене значення деякого *вихідного* параметру, отриманому в композиті, може перевищувати параметри обох компонентів композиту. Це підвищення вихідного параметру залежить від відношення  $Y/Z$ , яке залежить від обох параметрів  $Y$  і  $Z$ .

Як показано на рис. 4.16, можна припустити, що параметри  $Y$  і  $Z$  описуються відповідно опуклою та увігнутою залежністю.

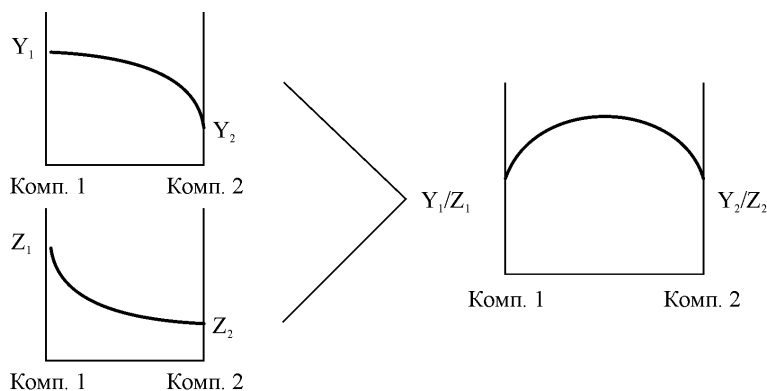


Рис. 4.16. Комбінаційний ефект у двофазних композитах

Комбінація значень  $Y/Z$  призводить до максимуму цього відношення за деяких проміжних співвідношеннях об'ємів компонентів. Наприклад, у деяких п'єзокомпозитах комбінуються властивість активної компоненти (п'єзомодуль) і діелектрична проникність полімеру. У результаті п'єзочутливість композиту, що залежить саме від *відношення п'єзомодуль/проникність*, значно зростає. Композит має суттєву перевагу перед властивостями компонентів. Більш детальна інформація про такі ефекти розглядається у третій частині книги.

**3. Ефект добутку.** У двокомпонентному композиті, де в одному з компонентів суттєва деяка властивість  $Y$  (якої немає у дру-

гому компоненті), зате у другому компоненті присутня зовсім інша властивість  $Z$  (якою перший компонент не володіє), можна розраховувати на появу *абсолютно нових функцій*, що створені композитною структурою – це і є ефект добутку.

Наприклад, на основі цієї концепції, був розроблений *магнітоелектричний* композитний керамічний матеріал, що складається з магнітної компоненти із значним магнітострикційним ефектом ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , що не є п'єзоелектриком) і п'єзоелектричної компоненти ( $\text{BaTiO}_3$ , що не проявляє помітних магнітних властивостей). Під час дії магнітного поля на цій композит, ферит кобальту породжує *магнітострикцію*, яка передається титанату барію як механічна напруженість, що й призводить до генерації електричного заряду і електричної напруги через п'єзоелектричний ефект у  $\text{BaTiO}_3$ . Таким чином, завдяки композиційному матеріалу створені недорогі керамічні датчики для моніторингу магнітного поля.

## Резюме

1. Симетрія структури кристалів або текстур зумовлює симетрію їх фізичних властивостей. Тому властивості активних діелектриків – п'єзоелектриків, піроелектриків, сегнетоелектриків, електретів, рідинних кристалів тощо – можуть бути описані тільки з урахуванням особливостей їх симетрії.

2. Зв'язок фізичних властивостей кристалів з їх симетрією був сформульований Нейманом: симетрія фізичних властивостей кристала не нижче симетрії його структури. Це означає, що структура кристала містить у собі всі елементи симетрії його властивостей (але може мати й інші елементи симетрії). Це дозволяє по точковій симетрії кристала передбачити, які фізичні ефекти відомої симетрії можуть мати в ньому місце.

3. Відповідно до принципу Кюрі, кристал, що знаходиться під впливом зовнішнього впливу, має ті елементами симетрії, які є загальними для кристала в відсутність впливу і для впливу на відсутність кристала. Тобто, в системі «кристал–вплив» залишаються лише їх спільні елементи симетрії.



4. Кристали і текстури із центром симетрії не можуть бути п'єзоелектриками. У відсутності зовнішніх впливів тільки нецентросиметричні структури здатні до п'єзоєфекту.

5. Для гідрологічної техніки, медичного обладнання та виміральної п'єзотехніки дуже важливі композиційні п'єзоматеріали, що складаються як із п'єзоелектрика, так із інших компонентів (звичай – полімерних). За принципом зв'язності п'єзокомпоненти поділяються на декілька класів.

6. Нові фізичні і технічні властивості композитів, що забезпечують їм у деяких застосуваннях перевагу перед п'єзокерамікою та полімерними п'єзоелектриками класифікуються у три типи ефектів – ефект суми, комбінаційний ефект та ефект добутку.

#### **Контрольні запитання до підрозділу 4.1.–4.5.**

1. Розповісти про симетрію полярних кристалів, текстур і композитів.
2. Розповісти про елементи й операції симетрії.
3. Розповісти про елементи симетрії куба, а також про особливості симетрії куба й правильного октаедра, побудованого у ньому.
4. Розповісти про геометричні фігури, що символізують граничні групи симетрії Кюрі.
5. Розповісти про полярні та біполярні поворотні осі четвертого порядку.
6. Розповісти про центр інверсії.
7. Розповісти про класифікацію кристалів за симетрією структури.
8. Розповісти про параметри, що визначають вибір метрики (базису) елементарної ґратки для різних класів кристалів.
9. Розповісти про розподіл кристалографічних точкових груп за сингоніями.
10. Розповісти про десять плоских кристалографічних груп симетрії.
- II.** Розповісти про граничні групи симетрії, або групи Кюрі.
12. Розповісти про зв'язок між симетрією і фізичними явищами.
13. Розповісти про точкові групи симетрії кристалів.
14. Розповісти про симетрію композиційних п'єзоматеріалів.
15. Розповісти про Ефект суми. Комбінаційний ефект. Ефект добутку.

## 5. СЕГНЕТОМАТЕРІАЛИ

### Вступ

Аналіз періодичної літератури, а також тематика доповідей на міжнародних конференціях і симпозіумах останніх років свідчать про інтерес і значні досягнення вивчення властивостей багатошарових структур з активними діелектриками.

Серед матеріалів, що забезпечують розвиток даного напрямку, видне місце займають *сегнетоелектрики*, унікальні властивості яких, обумовлені діелектричними, *піроелектричними*, оптичними і *п'єзоелектричними* ефектами в одному континуальному середовищі.

Використання совокупності властивостей сегнетоелектричних матеріалів в складі багатошарових структур, наприклад, з напівпровідниками, значно розширює функціональні можливості як сегнетоелектрика так і напівпровідника, даючи можливість для нових оригінальних схемотехнічних рішень компонентів електронної техніки.

Зокрема для створення фокальних матриць перспективних оптико-електронних прикладів спостережень інтенсивно реалізується ідея інтеграції сегнетоелектричних плівок і багатошарових тонко пліткових структур з кремнієвими мікросхемами.

Дослідження з активними діелектриками в Україні закладалися в Київському політехнічному інституті академіком Б.М. Вулом, а з початку 50-х років – професором М.М. Некрасовим.

### 5.1. Застосування структур сегнетоелектрик–напівпровідник в електронній техніці

Використання принципів фізичної інтеграції, які лежать в основі функціональної електроніки, відкриває нові перспективи в створенні елементів і пристроїв електронної техніки. Зокрема це стосується діелектричних матеріалів, які донедавна використовувалися в основному для формування ізолюючих і пасивуючих шарів, тобто виконували пасивну роль. Сучасні дослідження властивостей багатошарових структур діелектрик-напівпровідник і меж їх розподілу в

якості одного із завдань ставлять виявлення явищ і ефектів, які можуть бути використані для створення нових елементів та пристроїв електронної техніки. Серед матеріалів, які забезпечують розвиток даного напрямку, особливе місце посідають сегнетоелектрики, що поєднують у собі одночасно діелектричні, піроелектричні та п'єзоелектричні властивості. Це робить реальним створення на їх основі приладів різноманітного функціонального призначення [1–5].

Наприклад, принцип дії піроелектричних фотоприймачів оснований на властивому сегнетоелектрикам піроелектричному ефекті, який полягає в тому, що зміна температури спричиняє появу електричного дипольного моменту у сегнетоелектрика. Для особливо чутливих матеріалів зміна температури на  $1^{\circ}\text{C}$  викликає появу електричного поля до  $10\text{ кВ/см}$  [6–9].

Розглянемо це питання більш детально. Основною особливістю піроелектричного матеріалу є наявність в ньому спонтанної поляризованості  $P_s$  при відсутності зовнішнього електричного поля. Її величина залежить від температури кристалу і характеризується піроелектричним коефіцієнтом  $p = dP_s/dT$ . Спонтанна поляризованість існує тільки в обмеженій області температур нижче температури Кюрі. Якщо пірокристал перебуває при постійній температурі досить довгий час, то спонтанна поляризованість зовні не виявляється, оскільки зв'язані заряди на його поверхні за цей час встигають нейтралізуватися як вільними зарядами самого кристалу, так і осідаючими на його поверхні зарядами навколишнього середовища. Перелік основних використовуваних у даний час піроелектричних матеріалів наведено у таблиці 5.1.

Фундаментальні дослідження властивостей і технології отримання сегнетоелектричних матеріалів, виконані в останні роки, дозволили синтезувати нові **піроелектрики** й оптимізувати їхні властивості для створення систем теплобачення, що конкурують за властивостями із тими, що використовують фотонні приймачі. Піроелектричні приймачі не вимагають спеціальних джерел живлення і криогенних систем, досить технологічні, стабільні, надійні та здатні витримати теплові, механічні і радіаційні впливи в найрізноманітніших умовах експлуатації і тому ефективні.

Таблиця 5.1.

**Основні піроелектричні матеріали**

Акроним	Найменування	Формула
TGS	Тригліцинсульфат	$(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3 \text{H}_2\text{SO}_4$
DTGS	Дейтерований тригліцинсульфат	$(\text{NH}_2\text{CD}_2\text{COOD})_3 \text{D}_2\text{SO}_4$
ATGSAs	Тригліцинсульфат, легований миш'яком і аланіном	$(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3\text{H}_2\text{SO}_4$ : $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ ; $\text{H}_3\text{AsO}_4$
KTN	Танталат-ніобат калію	$\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$
BST	Титанат барію-стронцію	$\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$
BSCT	Титанат барію-стронцію-калію	$\text{Ba}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{Ca}_y\text{TiO}_3$
SBN	Ніобат стронцію-барію	$\text{Sr}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{Nb}_2\text{O}_6$
PT	Титанат свинцю	$\text{PbTiO}_3$
PCT	Титанат кальцію-свинцю	$\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$
PLT	Титанат лантану-свинцю	$\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$
PLZT	Цирконат-титанат лантану-свинцю	$\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x(\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y)\text{O}_3$
PZT	Цирконат-титанат свинцю	$\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$
PZFTU	Модифікований цирконат-титанат свинцю	$\text{PbZr}_{0,58}\text{Fe}_{0,2}\text{Nb}_{0,2}\text{Ti}_{0,02}\text{O}_3\text{:U}$
PSZFTU	Модифікований цирконат-титанат свинцю, легований стронцієм	$\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Zr}_{0,58}\text{Fe}_{0,2}\text{Nb}_{0,2}\text{Ti}_{0,02}\text{O}_3\text{:U}$
PSc	Скандій-танталат свинцю	$\text{PbSc}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_3$
PMN	Ніобат магнію-свинцю	$\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$
PZN	Цинк-ніобат свинцю	$\text{PbZn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$
PZNT	Твердий розчин цирконата-титанату свинцю і цинк-ніобату свинцю	$\text{PbZr}_{1-x-y}\text{Zn}_{x/3}\text{Nb}_{2x/3}\text{Ti}_y\text{O}_3$
PCo	Кобальт-вольфрамат свинцю	$\text{PbCo}_{0,5}\text{W}_{0,5}\text{O}_3$
PGO	Германат свинцю	$\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$
PVDF	Полівініліденфторид	$(\text{CH}_2\text{CF}_2)_n$

Висока поляризація сегнетоелектриків забезпечує велике значення спонтанної поляризації та високої діелектричної проникливості, а отже і високу індуковану поляризацію. Хоча велика поляризація і не є обов'язковою умовою сильного піроелектричного ефекту, вона є корисною властивістю, оскільки в цьому випадку легко знайти області з сильною температурною залежністю, зокрема, поблизу температури фазового переходу. Висока діелектрична проникливість необхідна при створенні багатоелементних лінійок і матриць піроприймачів, коли малі розміри чуттєвого елемента перешкоджають узгодженню з вхідним опором попереднього підсилювача.

Серед масових застосувань піроелектричних детекторів варто виділити пристрої охоронної сигналізації, енергозберігаючі прилади – «автоматичні вимикачі» і піроелектричні тепловізійні камери. Перші два типи пристроїв засновані на спрацьовуванні виконавчого елемента під дією піроелектричного сигналу, що виникає при зміні температурного поля в контрольованому середовищі. Вони широко використовуються в усьому світі впродовж останніх двадцяти років і їх випуск досягнув декількох мільйонів одиниць на рік. Третій напрямок є порівняно новим.

Для забезпечення високої чутливості піроелектрична матриця повинна бути сконструйована і використовуватися в таких умовах, щоб забезпечити найбільшу зміну температури елементів для заданої потужності випромінювання. Для цього необхідно забезпечити якісну теплову ізоляцію фоточутливого елемента, що для багатоелементних матриць є дуже складним завданням.

Повідомлення про створення діючих неохолоджуваних тепловізійних камер із застосуванням гібридних детекторів на основі модифікованого сегнетоелектрика-цирконат-титанат свинцю ( $\text{PbZr}_{0,58}\text{FeO}_2\text{NbO}_2\text{TiO}_3\cdot\text{U}$ ) і напівпровідника кремнію, що мають непогані характеристики, з'явились на початку 90-х років [9], хоча протягом 70–80-х років основна увага приділялась розробці і використанню піроелектричних відіконів – електроннопроменевих трубок із чуттєвими елементами на основі піроелектричних матеріалів [10, 11].

Пристрій на основі кераміки з модифікованого цирконату-титанату свинцю, виконаного у вигляді матриці піроприймачів, розміщеної на багатоканальній кремнієвій мікросхемі [9], зумовив створення конкурентоздатних портативних піроелектричних інфрачервоних камер, здатних забезпечити телевізійну якість зображення. На

рис. 5.1 схематично подано фрагмент піроелектричної структури, яка складається з 80000 ( $245 \times 328$ ) елементів, що є основою портативної інфрачервоної тепловізійної камери «NIGHTSIGHT» для патрульної поліцейської машини [12].

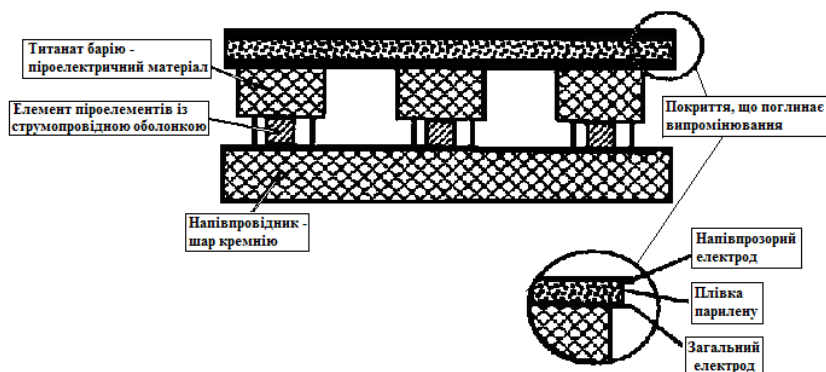


Рис. 5.1. Схематичний вид фрагменту матриці піроелектричних детекторів.

Матриця чутливих елементів формується на основі тонкої пластини з титанату барію-стронцію за допомогою лазерного скрайбування. Міжелементний проміжок і відстань між центрами елементів рівні відповідно 10 мкм і 48,5 мкм. Послідовне нанесення комбінованого поглинаючого покриття з париленовою плівкою, напівпрозорого і непрозорого, загального для всіх елементів електродів, а також відновлення площини скрайбованої поверхні завершують обробку сторони, що приймає випромінювання.

Система плівка–електроди утворить резонансну порожнину, що забезпечує в діапазоні від 7,5 до 13 мкм коефіцієнт поглинання не гірше 90 %. Для зменшення втрат тепла із зворотньої сторони кожний чутливий елемент розташований на тонкій мініатюрній підставці, яка забезпечує електричний контакт із входом відповідного каналу мікросхеми. Попередні підсилювачі являють собою інвертуючі каскади з опором зворотнього зв'язку  $10^{11}$ – $10^{12}$  Ом. Виходи кожного з підсилювачів комутуються таким чином, що вихід матриці погоджується із стандартними телевізійними пристроями. Матриця монтується на однокаскадному термоелектричному холодильнику, розміщена в стандар-

ртному корпусі розміром  $25 \times 24 \times 6$  мм і забезпечує рівномірність зображення не гірше 1,5 %.

Є повідомлення щодо тонкоплівкової мішені, виконаної на основі *органічного піроелектрика* (ОПЕ) з високою чутливістю та розподільчою здатністю. За цими показниками вона відповідає мішеням на монокристалах ТГС найбільш відомих у світі виробників, але її вартість на порядок нижча. Завдяки зменшенню товщини та теплоємності вона має практично таку ж чутливість, що і мішені на кристалах ТГС (5 мкА/Вт), а по вібростійкості перевищує їх на порядок. Мішень може працювати в широкому діапазоні температур ( $-60...+50$  °С).

Наявність двох і більше стійких станів поляризованості сегнетоелектрика, яка може бути локально змінена під дією електричного поля (в основі цього ефекту лежить діелектричний гістерезис (рис. 5.2), зумовлений доменною структурою сегнетоелектриків, тобто наявністю

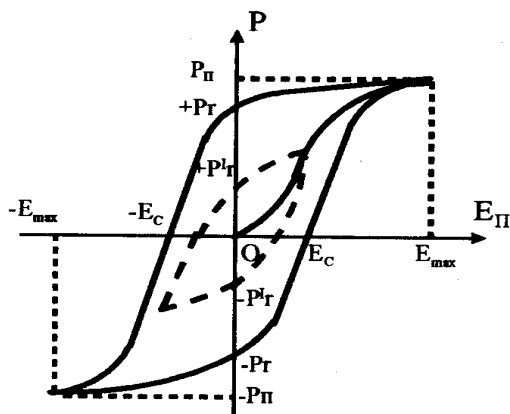


Рис. 5.2. Типова петля гістерезису сегнетоелектрика.

областей (доменів), які відрізняються напрямком спонтанної поляризованості  $P_s$ ), дозволяє створювати не тільки ре-програмовані запам'ятовуючі пристрої, які зберігають інформацію при відключеному живленні, але також піроелектричні і акустичні перетворювачі, оптичні системи з адаптивними характеристиками. Пристрої запису та відтворення оптичного зображення, які реалізовані в системі сегнетоелектрик-напівпровідник, мають здатність до багатократного запису ( $10^8$ – $10^9$  разів) та довготривалого зберігання записаної інформації при дії магнітних і радіаційних полів [1–5].

Одна з найбільш перспективних областей застосування сегнетоелектриків, яка інтенсивно розвивається, є виробництво схем *оперативних запам'ятовуючих пристроїв* (ОЗП). Для розвитку таких ОЗП необхідно в першу чергу вирішити проблему збільшення питомої ємності конденсаторного елемента в однотранзисторному осередку. Аналіз основних тенденцій розвитку ОЗП показує, що створення наступних поколінь гігабітних ОЗП неможливо без застосування діелектричних матеріалів з високою діелектричною проникністю  $\epsilon$ .

Сегнетоелектрики мають найбільші значення  $\epsilon$  (200–2000) серед відомих діелектриків.

Інший важливий напрямок застосування сегнетоелектриків – енергонезалежні перепрограмовуючі *запам'ятовуючих пристроїв* (ЗП). Принцип дії *сегнетоелектричних запам'ятовуючих пристроїв* (СЗП) цього типу ґрунтується на наявності в сегнетоелектриках вектора спонтанної поляризації, напрямок якого може бути змінено зовнішнім електричним полем.

СЗП мають малі значення керуючих напруг, сумісних з напругою КМОП-схем обрамлення (2,5–5,0 В), часу запису і зчитування (10 нс). Вони також характеризуються тривалим часом енергонезалежного збереження інформації (не менше п'яти років), значним числом циклів запису/зчитування ( $10^{12}$ – $10^{14}$ ) і високим ступенем інтеграції (мінімальний розмір домену в сегнетоелектриках – близько 10 нм, що значно нижче межі роздільної здатності сучасних процесів фотолітографії).

Усе це дає підставу вважати, що СЗП найближчим часом витиснуть багато типів існуючих схем енергонезалежної пам'яті (табл. 5.2) і знайдуть широке застосування в обчислювальній техніці, засобах автоматизації, автомобілебудуванні.



Таблиця 5.2

**Порівняльні характеристики енергонезалежних сегнетоелектричних та напівпровідникових запам'ятовуючих пристроїв**

Характеристика	ЕСРПЗП з плаваючим зарядом	Флеш-пам'ять	МНОП ЕСРПЗП	Сегнетоелектричні запам'ятовуючі пристрої		
				з конденсаторною ячейкою	транзисторні	запланований рівень
Час вибору, нс	150	120	35	60	200	20
Час запису, мс	10	0,1–1,0	10	$6 \cdot 10^{-5}$	$10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-5} - 10^{-4}$
Число циклів запис/зчитування	$10^4 - 10^5$		$10^5$	$10^{12}$	$> 10^{12}$	$10^{14}$
Ємність, біт	1M	16M	1M	1M	1K	4M-256M
Фірма-виробник	Xicor Atmel Seeg	Intel Atmel AMD	Simtex Hitachi	NEC Ram-tron Ohmo Matsu-shita Electronics	Westing mouse	Matsu-shita Electro-nics Moto-rola NEC Simens Hyundai

Передбачається, що до 2010 року на СЗП буде приходиться близько 30% продажу напівпровідникових приладів [12]. Найбільшого поширення набули два типи конструкції кристалів СЗП: планарна (для формування ЗП ємністю менше 1 Мбіт) і вертикальна (при ємності більше 1 Мбіт) (рис. 5.3).

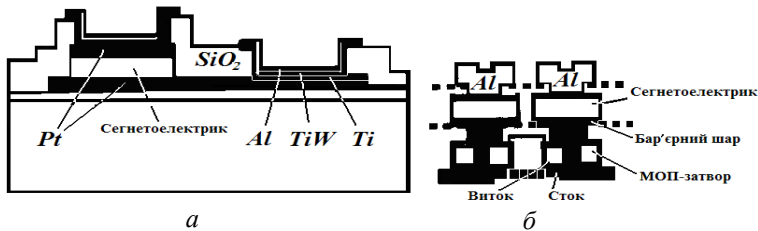


Рис. 5.3. Конструкція ОПЗ на основі структур сегнетоелектрик-напівпровідник

Але можливості застосування конденсаторних елементів на основі багатокомпонентних сегнетоелектричних матеріалів не обмежені тільки схемами оперативної пам'яті (табл. 5.3).

Таблиця 5.3

**Перспективні області використання сегнетоелектричних конденсаторів з високою питомою ємністю**

Область використання	Робоча частота, ГГц	Вимоги до матеріалу
Конденсаторні елементи ЗВІС	0,5	1000 елементів/кристал; $\epsilon = 2700$ при 3 В, $d = 100$ нм, $S = 130 \times 130$ мкм <sup>2</sup> . Повна ємність 400 нФ
Приймальні пристрої безпроводних систем зв'язку	0,4–40	$\epsilon = 30–100$ , $\Theta > 1500$ , ТК резонансної частоти $0 + 3 \cdot 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$
Активні фільтри, які керуються напругою	0,2	Ємність конденсаторів 100–300 пФ, $\epsilon = 3500$ при $d = 100$ нм, $S = 80 \times 80$ мкм <sup>2</sup> .
Монолітні НВЧ ІС ФАР	2–8	Схема обробки сигналу: $\epsilon = 370$ Підсилювач: 12 конденсаторів ємністю 1–2,5 пФ Фазові ячейки: 6 конденсаторів ємністю 1–6 пФ
Перемикачі на LC-резонаторах	2–5	4 конденсатора ємністю 0,5–21,0 пФ/перемикач.
Конденсаторні матриці АЦП	0,1–1,0	Конденсатори ємністю 0,1–5 пФ; $\epsilon = 3400$ при $d = 100$ нм, $S = 10 \times 10$ мкм <sup>2</sup> .

Усе більший розвиток набувають різні види інтегральних датчиків: матричні неохолоджувані приймачі ІЧ-зображення, акустичні датчики та інші, що виготовляються методами формування *мікроелектромеханічних систем* (МЕМС), що дозволяє поєднувати чутливі елементи та пристрої обробки сигналу на одному кристалі (табл. 5.4).

Все більш широке використання у пристроях електронної техніки знаходять електризовані діелектрики, які отримують шляхом прикладання до діелектрика електричного поля при, як правило, одночасному нагріві. Результатом такої дії є поява електретного ефекту, пов'язаного з накопиченням у діелектрику нерівноваженого заряду як дійсного (гомозаряду), так і у вигляді так званої «замороженої» поляризації (гетерозаряду), який забезпечує довготривале існування навколо діелектрика електричного поля.

## Деякі види мікроелектромеханічних систем на одному кристалі

Прилад	Параметр	Значення
Матричний ІЧ-приймач	Піроелектрична чутливість, НКл/см <sup>2</sup> НКл/см·К	75
	Активна площа, мкм <sup>2</sup>	40 × 40
	Чутливість, См·ГцІ/2/Вт	8–108
Акселерометр	Розмір, мкм	100 × 500
	Чутливість, пКл/г	1,0
Акустичний датчик	Діаметр, мкм	500
	Чутливість за напругою на 5 кГц, мВ/мкбар	220
Мікронасос	Діаметр, мкм	400
	Диференційний тиск при 3,0 с. Тор	350
Покроковий двигун	Крок, мкм	0,8
	Точність завдання переміщення, нм	20
	Максимальна робоча частота, кГц	5,4

Наявність «замороженої» поляризації в деяких керамічних, полімерних та полімерно-керамічних композитних матеріалах сприяє стабільності п'єзоелектричних та піроелектричних характеристик таких матеріалів.

Основною областю використання **електризованих діелектриків** є електроакустичні перетворювачі. Так, наприклад, в сучасній апаратурі більш ніж 90 % усіх *мікрофонів є електретними*.

Використання сукупності властивостей сегнетоелектричних матеріалів у складі багат шарових структур при безпосередньому контакті з напівпровідниками істотно розширює функціональні можливості останніх, зумовлює актуальність створення *на основі структури сегнетоелектрик–напівпровідник багатofункціональних приладів оптоелектроніки*. Так, в запам'ятовуючих пристроях резисторного чи конденсаторного типу на основі таких структур забезпечується неруйнівне зчитування інформації.

В датчиках оптичного випромінювання чи температури їх параметри перебудовуються після керуючої дії імпульсів поляризовуючого електричного поля, що відкриває можливість для створення функціо-

нально різних пристроїв при незмінній технології. Не менш важливе значення має також висока радіаційна і температурна стабільність сегнетоелектричних матеріалів [1, 4–7, 13, 14].

## 5.2. Багатошарові структури сегнетоелектричних матеріалів

За конструкцією структури можна поділити на два типи: резисторні, які являють собою тонкоплівковий резистор, нанесений на сегнетоелектричну підкладку, на протилежному боці якої знаходиться керуючий електрод (рис. 5.4, *а*), і конденсаторні, які відрізняються наявністю одного суцільного чи точкового електроду на поверхні напівпровідника (рис. 5.4, *б*). В першому випадку інформаційним параметром є значення провідності (опору) тонкоплівкового резистора, в другому – значення ємності структури.

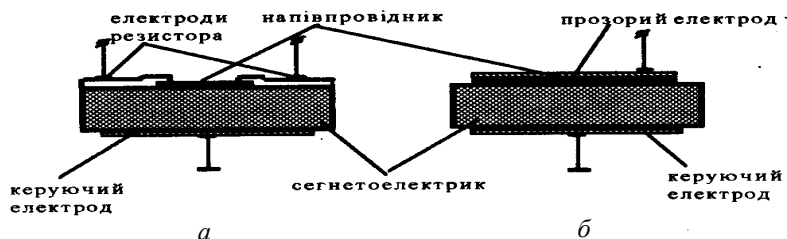


Рис. 5.4. Схематичне зображення резисторного (*а*) і конденсаторного (*б*) типів структури сегнетоелектрик–напівпровідник

Однак зчитування записаної інформації в широкорозповсюджених пристроях оптоелектроніки виконується за допомогою проекційної апаратури, тому її використання у пристроях та системах обробки оптичної інформації повинно передбачати наявність скануючих оптикоелектронних систем для перетворення оптичного зображення у відеосигнал. Це суттєво обмежує область використання пристроїв вводу та обробки оптичної інформації на основі системи сегнетоелектрик-напівпровідник у системах керування автономними об'єктами, не дивлячись на сукупність вкрай цінних властивостей сегнетоелектричних матеріалів у поєднанні з фоточутливими напівпровідниковими шарами.

Дослідження, які ми виконували по вивченню якостей системи сегнетоелектрик–напівпровідник, показали реальну можливість створення на її основі багатфункціональних елементів оптоелектроніки, зокрема, інтегральних фотоприймачів з внутрішньою розгорткою акустичною хвилею, оскільки однією з властивостей сегнетоелектриків є висока стабільність швидкості розповсюдження в них звукових хвиль, що забезпечує можливість реалізації в структурах конструкцій пристроїв акустоелектронної техніки для прецизійних вимірювальних оптикоелектронних приладів [18].

Основою координатно-чутливого оптоелектронного датчика, (рис. 5.5), є пластина з полікристалічного п'єзоелектричного матеріалу, на якій послідовно сформовані фоточутливий шар напівпровідника з прозорим електродом і система функціональних електродів.

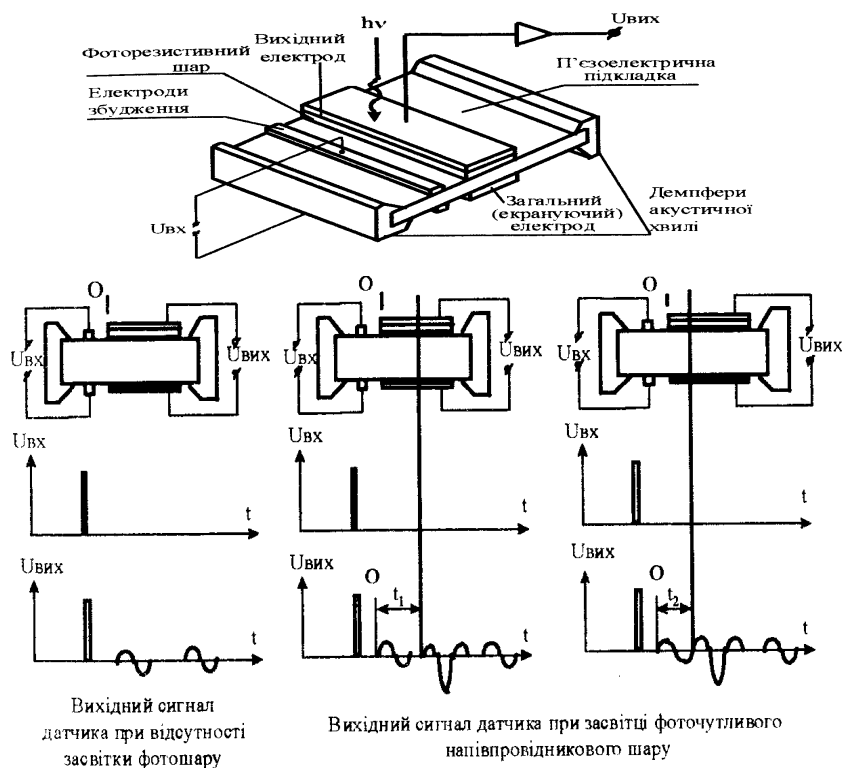


Рис. 5.5. Конструкція та принцип дії датчика

### 5.3. Застосування структур сегнетоелектрик–напівпровідник для перетворення й обробки оптичних сигналів

Використання комбінації сегнетоелектричних матеріалів з напівпровідником дозволяє реалізувати цілий ряд пристроїв для перетворення й обробки оптичних сигналів.

Завдяки властивостям сегнетоелектрика можлива зміна оптичних і фоточутливих властивостей напівпровідника, а також реалізація в структурі конструкцій оптичних запам'ятовуючих приладів і дисплеїв [4, 28–31].

Широко відомі пристрої, де матеріали на основі структури *сегнетоелектрик–фотопровідник* мають здатність до тривалого збереження оптично записаної інформації з можливістю наступного перезапису після електричного стирання [32]. Особливості таких матеріалів у тому, що зображення, яке записується, проектується на поверхню фотопровідника, опір якого в освітлених областях різко зменшується, так, що практично падає на сегнетоелектрику вся прикладена напруга.

Внаслідок цього при прикладенні напруги відбувається переполаризація сегнетоелектрика в області засвітленого напівпровідникового шару, і, тим самим, створюється просторовий розподіл поляризованості, що відповідає розподілу освітленості.

Розглянемо механізм запису оптичного зображення на прикладі еквівалентної схеми елементарної ділянки фоточутливої структури сегнетоелектрик–напівпровідник розміром  $a \times b$ , рис. 5.6.

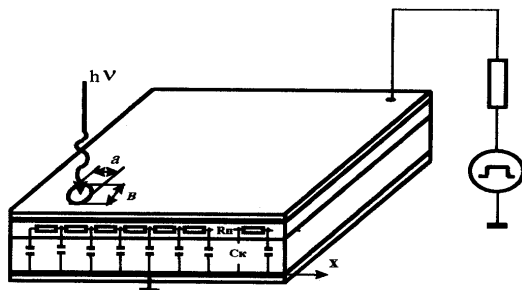


Рис. 5.6. Еквівалентна схема елементарної ділянки сегнетоелектричної підкладки з нанесеним на неї фоторезистивним шаром

Низкою резисторів  $R_n$  умовно поданий фоторезистивний шар, а ємностями  $C_k$  – сегнетоелектрична підкладка.

При записі оптичного зображення, яке проектується на фоторезистивний шар, до вихідного електрода прикладається напруга  $U_{\text{вх}}$ , яка визначає величину електричного поля в об'ємі сегнетоелектричної підкладки.

В силу того, що електричний опір окремої ділянки фоторезистивного шару визначається інтенсивністю засвітки, величина електричного поля в об'ємі сегнетоелектричної підкладки також залежить від освітленості.

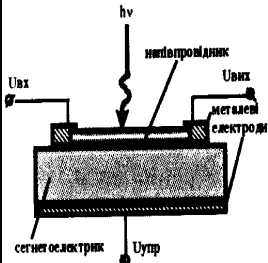
Це дозволяє отримати неоднорідну поляризацію сегнетоелектричної підкладки.

При електричному зчитуванні записаної інформації електронним променем відбувається її руйнація. Зчитування можна здійснювати без руйнації інформації оптичним способом на визначеній довжині хвилі, що залежить від оптичних властивостей сегнетоелектрика і фотопровідника [4, 30–32].

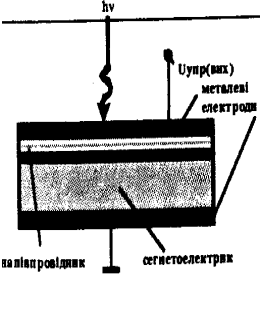
Основні напрямки використання структур сегнетоелектрик-напівпровідник в оптоелектронній техніці наведені в таблиці 5.5 [40].

Таблиця 5.5

**Основні напрямки використання структур сегнетоелектрик-напівпровідник в оптоелектронній техніці**

№ п/п	Схематичне зображення структури, схема включення	Функціональні можливості	Основні характеристики та умови експлуатації	Області використання
1		Фоторезистори з пам'яттю та неруйнівним зчитуванням	$K_{\text{офп}} = \delta_{\text{офп}} / \delta_T$ Зміни, які виконуються після дії квантів світла з визначеною $\delta_{\text{офп}}$ . Робочі температури визначаються шириною забороненої зони плівки напівпровідника	Вимірювачі дози опромінення, лічильники імпульсів лазера

Продовження Таблиці 5.5

2		<p>Фотоємності з пам'яттю та неруйнівним зчитуванням інформації. Пристрій запису оптичного зображення конденсаторного типу з оптичним зчитуванням</p>	<p><math>K_{\text{офс}} = C_1/C_T</math> Зміна ємності після дії квантів світла.</p>	<p>Вимірювачі дози опромінення, лічильники імпульсів лазера. Перетворювачі оптичного зображення</p>
---	---	---	--	---



Наприклад, структура з плівкою фотопровідника CdS товщиною 0,7 мкм, нанесеної на плівку  $\text{Pb}_{0,92}\text{Bi}_{0,07}\text{La}_{0,01}(\text{Fe}_{0,405}\text{Nb}_{0,395}\text{Zr}_{0,27})\text{O}_3$  із товщиною 0,1 мкм, має ємність  $6 \cdot 10^6$  біт/см<sup>2</sup>, запис та зчитування інформації здійснювались електронним променем діаметром 25 мкм. Структура витримала  $10^9$  циклів переключення при напрузі 5 В [4].

В якості матеріалів структури можна використовувати  $\text{ZnSe-Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , перевагою яких для запам'ятовувального пристрою є висока щільність запису і малий час запису та стирання інформації [33].

Слід зазначити, що поряд із використанням подібних структур для запису оптичної інформації, їх можна застосувати в якості просторових модуляторів світла, рис. 5.7 [34].

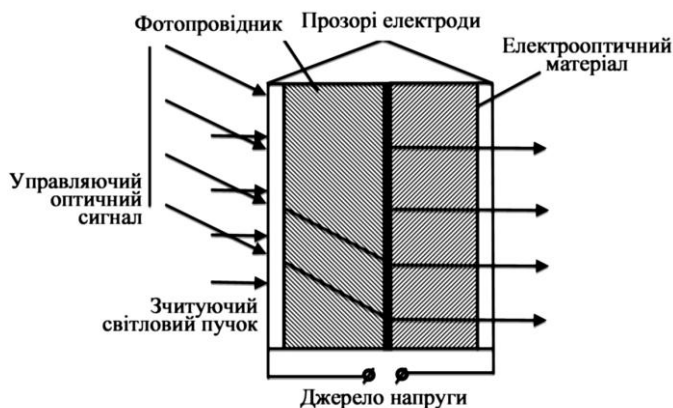


Рис. 5.7. Схема оптичного керованого модулятора світла на основі структури «фоточутливий шар–електрооптичний матеріал» з проходженням зчитувального світлового пучка

Постійно зростає інтерес до структур п'єзоелектрик–напівпровідник, в яких реалізується взаємодія акустичної хвилі з носіями заряду в напівпровіднику. На їхній основі розробляються різноманітні пристрої від двомірних приймачів зображення до конвольверів на об'ємних та поверхневих акустичних хвилях. При цьому досліджуються пристрої, що використовують концентраційну нелінійність напівпровідників, ефективність якої може бути на два–три порядки вище ефективності пружної нелінійності п'єзоелектрика [35].

Можливі інші варіанти структури п'єзoeлектрик–фотопровідник. У [36] описаний п'єзoeлектричний поверхньохвильовий перетворювач, що забезпечує роздільчу здатність у 100–200 ліній на 1 см на поверхні  $3,2 \times 3,2 \text{ см}^2$ . Виключний інтерес, як засіб збереження й обробки аналогової та цифрової інформації, викликають *акустoeлектронні запам'ятовуючі пристрої* (АЗП). Вони істотно перевершують традиційні акустичні лінії затримки за часом збереження і, водночас, мають високу швидкість передачі даних і щільність пам'яті, яких украй складно досягти іншими методами. Можна виділити два напрямки в розробці запам'ятовуючих пристроїв на структурах  $\text{ZnO-Si}$  і  $\text{LiNbO}_3$  – матриця діодів на Si [23]. У першому випадку двійкова інформація записується у вигляді неоднорідного розподілу заряду, захопленого в пастки в плівці  $\text{ZnO}$ , рис. 5.8.

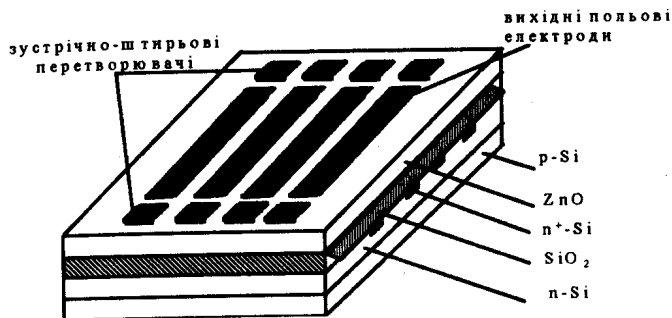


Рис. 5.8. Двовірний запам'ятовуючий пристрій з матричною адресацією на основі  $\text{ZnO-Si}$ .

Цей заряд викликає різну за величиною зміну поверхневого потенціалу в Si, що прилягає, а це у свою чергу приводить до модуляції нелінійної взаємодії у напрямку поширення хвилі. Характерний для них великий час збереження інформації (до доби), порівняно невисока швидкість запису, а також оптимальна тривалість імпульсу зсуву, що записує (амплітуда складає 60 В при тривалості 10 мс) й інші переваги роблять їх дуже перспективними, але не для використання в швидкодіючих системах.

Більш перспективними для використання у швидкодіючих системах є АЗП, сконструйовані на базі структури  $\text{LiNbO}_3$  – матриця діодів Шоткі на Si (рис. 5.9) [23].

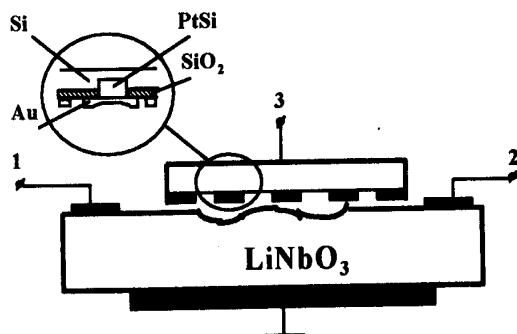


Рис. 5.9. Структура акустоелектронного запам'ятовуючого пристрою на діодах Шоткі (1, 2 –зустрічно-штирьові перетворювачі, 3 – параметричний електрод).

Їх відрізняє, насамперед, спроможність запам'ятовувати дані із швидкістю, що на порядок перевищує швидкість дії багатьох традиційних пристроїв пам'яті.

Час збереження записаного зарядового пакету визначається тільки струмами відтоку діодів, які, завдяки зворотному зсуву діодів, дуже малі, а гранична тривалість сигналів, що запам'ятовують, дорівнює часу поширення поверхневої акустичної хвилі в області взаємодії.

Зрозуміло, що розробка інтегральних елементів оптоелектроніки на основі структур сегнетоелектрик – напівпровідник, передбачає її уявлення у вигляді фізично однорідного обчислювального середовища, допускаючого зміну внутрішнього стану за рахунок зовнішніх електричних впливів [34].

Взагалі, перспективність і актуальність використання сукупності властивостей сегнетоелектричних матеріалів та інших активних середовищ, зокрема напівпровідникових, дає можливість створення різноманітних багатофункціональних елементів для вимірів електричних полів, світлових і теплових потоків. Вони визначаються принципово новими можливостями вирішення багатьох проблемних задач мікроелектроніки.

Використання сегнетоелектриків у якості функціонально активного середовища дозволяє забезпечити для приладів і пристроїв на їх основі: принципову нечутливість до магнітних полів, тобто повну функціональну сумісність із ними; працездатність у широкому діапазоні зміни температур від  $-200$  до  $+150$  °C; високу стійкість до іонізуючих

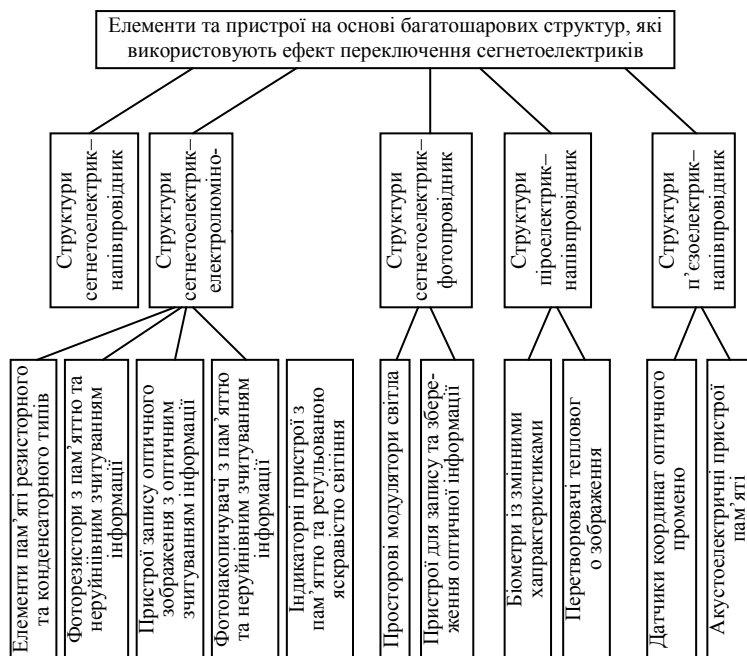
випромінювань (на 3–4 порядки вище, ніж у напівпровідникової елементної бази); розподільчу пам'ять для запам'ятовування і довгострокового збереження інформації при втраті живлення.

На основі використання ефекту переключення сегнетоелектриків у багатшарових структурах сегнетоелектрик–напівпровідник можна реалізувати низку пристроїв електронної техніки (таблиця 5.6).

Зокрема, на основі гібридної структури сегнетоелектрик–люмінофор розроблено індикаторні пристрої з можливістю запам'ятовування оптичної інформації, а також регулюванням яскравості свічення. Прикладом такого табло є 1200-елементний індикатор із матричною адресацією.

Таблиця 5.6

### Деякі напрямки використання багатшарових гібридних структур в електронній техніці



У якості сегнетоелектричного матеріалу використовувалася кераміка складу ЦТС  $\text{Pb}[\text{Pb}_{0,98}(\text{Zr}_{0,5}(\text{Sn}_{0,5})_{0,86}\text{Ti}_{0,14})_{0,98}\text{Nb}_{0,02}\text{O}_3]$  із темпера-

турою фазового переходу 150 °С, значенням залишкової поляризованості 29 мкКл/см<sup>2</sup>, низьким коерцитивним полем 5,6 кВ/см і високою пробивною напругою. В якості люмінофору був застосований *сульфід-селенід цинку, активований міддю* [4].

#### 5.4. Властивості сегнетокерамічних матеріалів та технологічні аспекти виготовлення підкладок із сегнетокераміки

Технологія виготовлення елементів електронної техніки на основі структур сегнетоелектрик–напівпровідник базується на основі сучасних досягнень мікроелектроніки зокрема на технології виготовлення фоточутливих структур сегнетоелектрик–напівпровідник, та включає декілька взаємозалежних циклів, (рис. 5.10):



Рис. 5.10. Технологія виготовлення макетних експериментальних зразків датчиків

Вибір матеріалу електродів для розглянутих структур залежить від конкретної конструкції пристрою і матеріалу напівпровідника. Для напівпровідників групи  $A^3B^4$  як електроди звичайно використовують Al, In і Au, а для створення оптично прозорих контактів  $SnO_2$ ,  $In_2O_3$  і  $In_2O_3$ .

Процес створення прозорого електроду на поверхні напівпровідника є технологічно досить складним. Експерименти показали, що напівпрозорі металеві шари золота й індію часто не придатні для структур із поздовжнім фотоефектом через утворення шунтів у товщі

напівпровідника в процесі активації. Дуже задовільні результати були досягнуті при локальному відновленні напівпровідника до металу, але поки що ця технологія неефективна і вимагає додаткових досліджень стосовно конкретних напівпровідникових шарів.

Технологія виготовлення експериментальних зразків цілком була зорієнтована на технологічні можливості виробництва елементів оптики та гібридні інтегральні схеми цивільного застосування.

Варіанти конструкцій резисторного і конденсаторного елементів на основі структури сегнетоелектрик-напівпровідник, що відпрацьовані в ході роботи, були виготовлені і досліджені на одній і тій самій парі матеріалів сегнетоелектрика і напівпровідника. Зразки відрізнялися лише геометричними розмірами, способами кріплення в корпусі, конструкцією корпусу, наявністю або відсутністю захисних покриттів. Розрахунок резисторної структури проводився з урахуванням характеристик використовуваних матеріалів, а конфігурація з урахуванням необхідних значень опору  $R$ , що описується, як

$$R = k_f \rho_s = l/b_s,$$

де:  $k_f$  – коефіцієнт форми;  $l$  і  $b_s$  – довжина і ширина резистора;  $\rho_s$  – поверхневий опір.

Коефіцієнт форми резисторів, виготовлених на основі різних напівпровідникових матеріалів, складав 0,04–0,4 при довжині резисторів 0,2–0,5 мм.

Зменшення геометричних розмірів резисторних структур, більш високий ступінь інтеграції можливо будуть досягнуті при використанні монокристалічних сегнетоелектриків.

Характеристики досліджуваних структур і їхнє функціональне призначення визначаються параметрами використовуваних матеріалів. Так, для структур конденсаторного типу, сегнетоелектрик, поряд із високими значеннями залишкової поляризованості і малими коерцитивними полями, повинен мати високу діелектричну проникність. Для структур резисторного типу бажано мати мінімальну діелектричну проникність сегнетоелектрика, що дозволить підвищити швидкість при зчитуванні інформації. Основні параметри *сегнетоелектричних* (СЕ) матеріалів для структур сегнетоелектрик-напівпровідник ( $T = 20^\circ\text{C}$ ) наведені в таблиці 5.7, [40].

Таблиця 5.7

Тип СЕ	Сегнетоелектричний матеріал	Температура Кюрі, °С	Ps, Pr мккл/см <sup>2</sup>	ε <sub>c</sub>
Монокристали	ТГС; НБС-25; НБС-39; BaTiO <sub>3</sub> ; Pb <sub>5</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>11</sub>	49; 50; 70–80; 120; 178	2,6; 17; 25; 26; 4,6	50; 850; 650–700; 600; 22
Сегнето-кераміка	ЦТС-19; ЦТНСВ-1; ЦТБС-3; ЦТСЛ-7; ЦТСЛ-8; ЦТС-23; ВК-2; ВК-4; ВК-6; Pb <sub>0,97</sub> Bi <sub>0,02</sub> (Zr <sub>0,65</sub> Ti <sub>0,35</sub> )O <sub>3</sub> ;	290; 250; 180; 150; 90–100; 285; 75; 105; 200; 325	24; 30; 16; 31; 30; 45; 10; 8,2; 16–25; 32–40	1100; 2200; 2300; 1500; 1500; 110; 2300; 1800; 400; –
Плівки	Bi <sub>4</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>12</sub> ; BaMgF <sub>4</sub> ; Pb(Zr,Ti)O <sub>3</sub> ; Ba <sub>0,5</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	– – 250–300; 110	4; 0,3; 10–40; 8	– – 600–800; 1000–2000

Як вже було вказано, при зростанні температури сегнетоелектрики зазнають фазового переходу, котрий супроводжується зникненням доменів та спонтанної поляризованості. Температура  $T_c$ , при якій здійснюється фазовий перехід, називається температурою Кюрі.

Довідково: температура  $v_p$ , вище якої зникає мимовільна намагніченість доменів феромагнетиків, які переходять в парамагнітний стан. Часто температурою Кюрі називають температуру будь якого фазового переходу другого роду.

Під впливом зовнішнього електричного поля в багатодоменому кристалі відбувається перебудова доменної структури, при цьому в деякому об'ємі поляризованість змінює свій напрям – здійснюється переполаризація кристалу. З прикладенням електричної напруги, що створює поле  $+E_{п\max}$ , в одновісному монокристалічному сегнетоелектрику може досягатись монодомений стан з величиною поляризованості  $+P_s$ . Після зняття напруги залишкова поляризованість  $+P_r$  зберігається в ідеальному випадку як завгодно довго.

При зміні полярності прикладеної напруги напрямом залишкової поляризованості змінюється на протилежний.

В реальних матеріалах переполаризація сегнетоелектриків є складним багатофакторним явищем, для опису якого використовується сукупність закономірностей, притаманних окремим елементарним процесам.

Нині найбільш розвинута теорія 180-градусної поляризації – найпростішого випадку, характерного для одноосьових сегнетоелектриків, наприклад, тригліцинсульфату (ТГС).

Процес переполяризації ТГС під дією зовнішнього поля, спрямованого паралельно до сегнетоелектричної осі кристалу, описується трьома механізмами:

а) зародженням 180°-них доменів із спонтанною поляризованістю, паралельною до поля;

б) проростанням зародків, які утворилися, в напрямку поля, прикладеного до електродів, без зміни їх поперечного перерізу;

в) розростанням доменів внаслідок бокового руху 180°-них доменних стінок. Залежність швидкості бокового руху доменних стінок в області слабких полів описується експоненційною залежністю [4]:

$$V = V_{\infty} \exp(-\delta/E_n), \quad (5.1)$$

де  $\delta$  – значення поля активації, а  $V_{\infty}$  – швидкість стінки при  $E_n \rightarrow \infty$ .

Швидкість бокового руху стінок дуже чутлива до змін температури й наявності домішок в монокристалах.

Найхарактернішим параметром процесу переполяризації сегнетоелектриків є час перемикавання  $t_n$ . Залежність  $t_n$  від напруженості поляризуючого поля, що отримана згідно імпульсної методики Мерца [4], приведена на рис. 5.11.

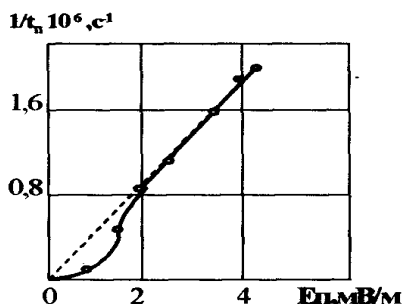


Рис. 5.11. Залежність оберненого часу переполяризації  $1/t_n$  напруженості перемикаючого  $E_n$  поля тригліцинсульфату при кімнатній температурі [4].

Для області сильних полів  $1/t_n$  пропорційне напруженості поляризуючого поля:



$$1/t_n = (E_n - E_0) / (v d_c), \quad (5.2)$$

де  $E_0$  – критичне поле,  $v$  – числовий коефіцієнт,  $d_c$  – товщина сегнетоелектричного зразка.

В області слабких полів

$$1/t_n = 1/t \exp(-a/E_n), \quad (5.3)$$

де  $a$  – числовий коефіцієнт, що має значення поля активації,  $t$  – числовий коефіцієнт.

Характер залежностей  $1/t_n$  і швидкості бокового руху доменної стінки від поля, як то видно з виразів (5.1) та (5.3), вказує на те, що в слабких полях перемикавання відбувається, в основному, внаслідок бокового руху  $180^\circ$ -них доменних стінок. Експоненційна залежність  $1/t_n$  від поляризуючого поля проявляється аж до дуже слабких полів й свідчить про відсутність у сегнетоелектриків порогового поля.

В монокристалічних сегнетоелектриках, що мають кілька сегнетоелектричних осей, наприклад, в *титанаті барію тетрагональної модифікації*, поряд з  $180^\circ$ -ними доменами наявні  $90^\circ$ -ні домени [5]. Перемикавання таких багатовісних кристалів протікає значно складніше, що не дозволяє побудувати загальну теорію їх поляризації [6].

Поряд з граничними циклами переключення сегнетоелектриків при знижених величинах  $E_n$  можуть бути реалізовані часткові цикли переключення (рис. 5.11, пунктир). Це дозволяє отримати будь-які проміжні значення залишкової поляризованості  $+P_r$  і  $-P_r$ .

Слід зазначити, що при частковому перемиканні в сегнетоелектрику співіснують домени з протилежним напрямком  $P_s$ , тобто знак поляризаційного заряду вздовж поверхні змінюється. Це призводить до появи потенціального рельєфу на поверхні сегнетоелектрика. Тому різні ділянки напівпровідникової плівки вздовж межі з сегнетоелектриком будуть перебувати в стані збіднення чи збагачення залежно від знаку поверхневого поляризаційного заряду окремих доменів.

Аналогічну картину спостерігаємо й при використанні сегнетокераміки та сегнетоелектричних полікристалічних плівок, котрі складаються з безлічі хаотично орієнтованих кристалітів з власною доменною структурою. Досягти монодоменого стану в таких матеріалах практично неможливо. Тому на поверхні таких сегнетоелектриків

завжди існує потенціальний рельєф, вплив якого на характер взаємодії з напівпровідниковим шаром необхідно враховувати.

**Ефект старіння (втомлюваності)**, який спостерігається в сегнетоелектриках, є однією з перешкод до їх практичного застосування. Зовні це проявляється в тому, що з перебігом часу чи в міру того, як збільшується число циклів перемикання, величина поляризованості, яка досягається при даній напруженості електричного поля, зменшується. Настає так зване старіння, яке полягає в тому, що з часом доменні стінки закріплюються в тих місцях, де їх енергія має мінімум. Як правило, закріплення доменних стінок виникає на дефектах кристалів і супроводжується накопиченням просторового заряду, що блокує окремі домени й області [6, 36]. Для кераміки  $\text{BaTiO}_3$ , ВК-1, ВК-2, ВК-4 в процесі старіння спостерігається зміна доменної структури (збільшення  $90^\circ$ -них доменів, зростання кількості дрібних  $180^\circ$ -них доменів) [41]. Для деяких складів кераміки на основі ЦТС, старіння також визначається стабілізацією доменної структури, хоча виражене надто слабо. Зразки можна «омолодити», нагрівши їх вище точки Кюрі, чи то обробивши в сильному змінному електричному полі. Припускається, що в останньому випадку ефект більш сильний. Суттєвий вплив на процес старіння може спричинити матеріал електродів. Наприклад, міграція атомів срібних електродів призводить до погіршення параметрів сегнетокераміки [42].

Доцільність використання сегнетоелектричної кераміки в структурах зумовлена цілою низкою її переваг в порівнянні з монокристалічними сегнетоелектриками. Це висока технологічність і можливість отримання не лише об'ємних, але й плівкових зразків, мала чутливість до вологості й перепадів температур, висока механічна міцність. Незважаючи на те, що залишкова поляризованість  $P_r$  сегнетокераміки дещо нижча, ніж у монокристалів того ж складу, існує можливість вибору серед відомих марок сегнетокераміки, (див. табл. 5.7), наприклад, на основі цирконату-титанату свинцю. Це дозволяє забезпечити значення залишкової поляризованості, що істотно перевершують  $P_r$  монокристалічних  $\text{BaTiO}_3$  та ТГС [43].

Мікроструктура й доменна структура сегнетокераміки залежать від її складу і технології виготовлення. Для полікристалічного  $\text{BaTiO}_3$  розміри кристалітів коливаються в межах від 5–10 до 50–100 мкм, а

для кераміки гарячого пресування на основі ЦТС – від 0,5 до 5 мкм. Розміри доменів звичайно менші кристалітів, і в більш дрібнозернистій кераміці спостерігаються дрібніші домени.

Зменшення розміру кристалітів  $\text{BaTiO}_3$  нижче 5 мкм [43] призводить до зменшення залишкової поляризованості й ефективності перемикавання під дією електричного поля. Для інших матеріалів, наприклад  $\text{Pb}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$ , залежність властивостей від розміру зерна виражена відносно слабо. Дослідження сегнетокераміки методом біполярних імпульсів вказує на суттєву залежність величини поляризованості від параметрів переполяризуючих імпульсів і температури [44]. При частковій поляризації час перемикавання може бути обмежений тривалістю електричного імпульсу [42].

**Використання сегнетоелектричних плівок** в багатошарових структурах дозволяє помітно зменшити напругу та час перемикавання сегнетоелектрика, підвищити ступінь інтеграції елементів, до того ж ефективність структур зростає із зменшенням товщини сегнетоелектричних плівок до субмікронних розмірів. Аналіз публікацій з сегнетоелектричних плівок свідчить, що для створення конденсаторних пристроїв з пам'яттю на кремнієвих підкладках, що репрограмовуються та зберігають інформацію при відімкнутому живленні, найбільш широко використовуються плівки твердих розчинів *цирконату-титанату свинцю* (ЦТС) –  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  різних складів [31], плівки  $(\text{Sr}, \text{Bi}, \text{Ta})\text{O}_3$  [37] та інші сегнетоелектричні плівки [33] (див. табл. 5.7).

Проте, як відзначалося вище, виникають додаткові труднощі при формуванні безпосереднього контакту сегнетоелектрика й напівпровідника. Отриманню сегнетоелектричних плівок і дослідженню їх властивостей присвячена значна кількість робіт, які відображають всю складність цієї проблеми й дозволяють сподіватися на її позитивне вирішення [45].

Треба відзначити, що вибір сегнетоелектрика має багатофакторний характер і повинен здійснюватись для конкретних пристроїв електроніки з врахуванням їх особливостей. Так, для структур конденсаторного типу, поруч з високими значеннями залишкової поляризованості й малими коерцитивними полями, істотну роль відіграє діелектрична проникність, яка повинна бути якомога вищою. Для структур резисторного типу бажано мати мінімальну діелектричну проникність сег-

нетоелектрика, що дозволить підвищити швидкодію при зчитуванні інформації.

При виборі матеріалу підкладки необхідно мати на увазі не тільки його електрофізичні характеристики, але й техніко-економічні фактори, як то: вартість, технологічність, можливість виконання в інтегральному варіанті, область застосування. Зупинимося на властивостях сегнетоелектричних матеріалів, котрі були використані в датчиках оптичного випромінювання.

**Ніобат барію-стронцію  $Ba_xSr_{1-x}Nb_2O_6$ .** Властивості монокристалів ніобату барію-стронцію суттєво залежать від вмісту барію в твердому розчині. В структурах сегнетоелектрик-напівпровідник використовуються підкладки трьох складів: НБС-25, НБС-39, НБС-67. Кристали НБС є одновісними сегнетоелектриками з лабільною доменною структурою [46, 47]. Вона змінюється не тільки під дією зовнішніх факторів, таких як температура, електричне поле, але й також з перебігом часу у відсутності яких-небудь зовнішніх дій. Останнє може негативно позначитись на стабільності елементів електроніки при його застосуванні в складі структури.

Із залежності залишкової поляризованості від напруженості поляризуючого поля (рис. 2.3) видно, що перемикаючі поля відносно малі й зменшуються в кристалах з великим вмістом барію. Високі значення  $P_g$  кристалів НБС-25 і НБС-39 зберігаються в діапазоні температур від  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $+50\text{ }^{\circ}\text{C}$ , а для НБС-67 – в значно більш широкому інтервалі температур. Діелектрична проникність кристалів НБС дуже чутлива до складу твердого розчину і має найбільше значення для кристалів з низьким вмістом барію (див. табл. 5.7). Фазовий перехід кристалів НБС сильно розмитий. Так, наприклад, максимум діелектричної проникності для монокристалів НБС-25 спостерігається при температурі  $55\text{--}57\text{ }^{\circ}\text{C}$ , проте сегнетоелектрична фаза існує до температури близько  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Кристали НБС негігроскопічні. З них можна вирізати тонкі пластини, поверхня яких добре обробляється алмазними пастами.

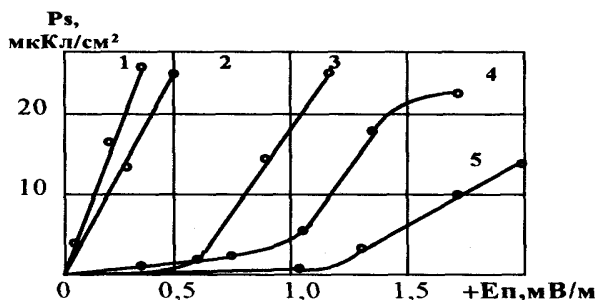


Рис. 5.12. Залежність залишкової поляризованості сегнетоелектриків від напруженості поляризуючого поля для НБС-39 (1), НБС-25 (2), ЦТСЛ-8 (3), ЦТСНВ-1 (4), ЦТС-19 (5) при тривалості імпульсів поляризації 0,1 с та температурі 18 °С

**Тригліцинсульфат ( $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})\text{H}_2\text{SO}_4$ ).** Тригліцинсульфат (ТГС) також є одновісним сегнетоелектриком, характеризується великодоменною будовою, володіє надто слабкою уніполярністю, має петлю гістерезису, близьку до прямокутної. Низькі коерцитивні поля дозволяють проводити його монодомінацію під дією поляризуючого електричного поля напруженістю 0,6–0,8 кВ/см. Ефект старіння в кристалах ТГС проявляється дуже слабо.

Низька температура розм'якшення ( $\approx 78^\circ\text{C}$ ) не дозволяє наносити на поверхню цих кристалів полікристалічні плівки широкозонних напівпровідників, тому що осадження зазвичай відбувається при температурах вище  $100^\circ\text{C}$ . На основі ТГС можуть бути створені елементи різного призначення тільки з використанням плівок напівпровідників, технологія отримання яких не потребує високих температур, зокрема, вузькозонних напівпровідників, таких як  $\text{Te}$ ,  $\text{PbSe}$  та інші. Таким чином, структури на основі ТГС, які ми вивчаємо, спроможні працювати як фотоелектричні перетворювачі лише за умов їх охолодження.

Властивості цих монокристалів вивчені досить детально, тому що ці матеріали використовуються в одно-елементних приймачах інфрачервоного випромінювання, в елементах пам'яті й інших приладах. Дані матеріали привернули увагу до себе в зв'язку з найкращими піроелектричними властивостями з усіх відомих матеріалів. Однак, усім матеріалам цього сімейства притаманні особливості, пов'язані з природою цих матеріалів – мала механічна міцність, що ускладнює виготовлення пластин діаметром 20 мм і товщиною 20–40 мкм, ерозія

під дією електронного променя, уникнення якої вимагає нанесення спеціальних покриттів.

Технологія вирощування бездомішкового ТГС добре відпрацьована. Промисловістю випускаються монокристали для плоскопаралельних заготовок чутливих елементів.

Кристали вирощують великих розмірів – до 150 мм висотою і вагою 700–900 грамів, тому можна виготовити мішені необхідної площі. Недоліком мішеней з технічно чистого ТГС є необхідність їх поляризації перед початком роботи приладу, нестабільність монодоменого стану. Крім того, до недоліків кристалів з родини ТГС слід віднести низькі температури Кюрі (49 °С – для ТГС, 60 °С – для ДТГС) і температури розм'якшення, а також їх водорозчинність й малу механічну міцність [6]. Матеріал кристалів приведено в табл. 5.8.

Таблиця 5.8.

**Склад монокристалів для плоскопаралельних чутливих елементів**

Матеріал	Склад	$T_{\text{Кюрі}}, ^\circ\text{C}$
ТГС (TGS)	$(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3\text{HSO}_4$	49
ДТГС (DTGS)	$(\text{ND}_2\text{CD}_2\text{COOD})_3\text{DSO}_4$	60
ATGSAs	$(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3\text{HSO}_4 : \text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}; \text{H}_3\text{ASO}_4$	51

Тригліцинсульфат легують домішками впровадження, заміщення, або вводять подвійні домішки – впровадження і заміщення разом. Домішки впровадження – це іони металів:  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Nb}^{3+}$ ,  $\text{At}^{5-}$ ,  $\text{P}^{5+}$  та інші, заміщення –  $\alpha$ -аланін,  $L$ - $\alpha$ -аланін. Домішки вводять у тригліцинсульфат з метою стабілізації його монодоменого стану.

Найбільш вивчені кристали ТГС з одинарною домішкою. При впровадженні домішки змінюються ефект-рофізичні властивості кристалів – збільшується коерцитивне поле, відбувається стабілізація доменної структури. Однак, одержати цілком монодоменні ділянки кристалу для ТГС з одинарною домішкою розміром до 18 мм у діаметрі не вдається. Максимальні розміри монодомених областей складають не більше 100 мм<sup>2</sup>. Крім того, самі кристали ростуть малих розмірів і мають велику механічну напруженість.

Останнім часом з'явилися повідомлення про вирощування кристалів ТГС із подвійними домішками впровадження і заміщення разом. У цих матеріалів у порівнянні з бездомішковими ТГС і ТГС з

одинарними домішками слабкіше виражена температурна залежність пірокоефіцієнту і діелектричної проникності, підвищений температурний діапазон роботи за рахунок «затягування» полярного стану в парафазу.

Властивості змішаних монокристалів: *тригліцинфторбериллату* і *дейтерованого тригліцинфторбериллату* (ДТГ ФБ) забезпечують покращення піроелектричних характеристик, наприклад, у ДТГ ФБ температуропровідність значно менша, ніж у ТГС і дорівнює  $1,7 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$  (у ТГС  $2,6 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$ ), що дозволяє одержати більш чітку, ніж у мішеней із ТГС, просторову розподільчу здатність. Максимальний піроелектричний фактор якості, більш високий, ніж у ТГС, можна одержати при температурах  $60...70^\circ\text{C}$ , тому при використанні цих матеріалів для мішеней застосовується примусовий підіфів мішені. Основний недолік цих матеріалів – висока токсичність самих кристалів і вихідної сировини для їхнього вирощування.

Далі розглянемо **барій-стронцій-ніобат**  $\text{BaSr}_{1-x}\text{NbO}_3$  (НСБ). Монокристали танталату літію ( $\text{LiTaO}_3$ ) мають піроелектричний фактор якості в 4–5 разів нижче, ніж тригліцинсульфатних, але більш температурний діапазон роботи. Вони знаходять застосування для реєстрації теплових потоків підвищеної потужності.

Основною характеристикою борацитів, що відносяться до групи невластних сегнетоелектриків (формула  $\text{M}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{X}$ , де  $\text{M} - \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Fe}^{2+}$ , а  $\text{X} - \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$  [79, 81, 82]), є те, що межа Кюрі цих матеріалів лежить у діапазоні від  $-100^\circ\text{C}$  до  $+600^\circ\text{C}$ ; спонтанна поляризація борацитів має таку ж залежність від температури, як і у власних сегнетоелектриків, і пірокоефіцієнт також різко збільшується із збільшенням температури, але діелектрична проникність при цьому міняється незначно, тому фактор якості може бути отриманий досить великим.

Технологія вирощування і вивчення властивостей цих матеріалів знаходяться в початковій стадії розвитку. В даний час дані про величину вирощених кристалів обмежуються твердженням, що їх розміри «достатні для діелектричних і піроелектричних досліджень».

Перевага даної групи матеріалів перед матеріалами групи ТГС полягає в тому, що вони більш стабільні у вакуумі. Крім того, з ростом температури їх фактор якості росте, у той час як у матеріалів групи ТГС він зменшується. Германат свинцю  $\text{Pb}^+\text{O}\&\text{Юi}^\wedge$  Монокристалічний германат свинцю також є одновісним сегнетоелектриком з тем-

пературою Кюрі  $\approx 178^\circ\text{C}$  і невеликою діелектричною проникністю при кімнатній температурі (див. табл. 5.1). Величина коерцитивного поля складає 14 кВ/см. Встановлено існування трьох типів доменної структури в цьому кристалі. Без посередньо після вирощування кристалів в них виникає особливий тип доменної структури, що названий «вихідною доменною структурою» [48]. Кристал, який знаходиться в цьому стані, практично неможливо переключити в електричному полі. Це пов'язано з ефектом внутрішнього екранування спонтанної поляризованості внаслідок захоплення термічно збуджених власних носіїв локальними активними центрами поблизу поверхні  $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$  і на доменних стінках [49].

Тільки відпалення кристалів вище  $T_c$  і подальше охолодження в електричному полі змінює тип доменної структури й дозволяє отримати симетричну петлю гістерезису. Однак, з плином часу уніполярність кристалів зростає, що вказує на існування механізмів внутрішньої компенсації поляризаційного заряду. Незважаючи на відносно високі значення  $P_r$  відпалених кристалів, використання германату свинцю в структурах недоцільне через деградацію параметрів переключення в процесі експлуатації.

**Титанат барію  $\text{BaTiO}_3$ .** Титанат барію – багатовісний сегнетоелектрик. Наявність кількох еквівалентних напрямків спонтанної поляризованості призводить до того, що  $2/3$  поверхні підкладки можуть займати  $90^\circ$ -ні домени з поверхневим поляризаційним зарядом, рівним нулю. При переполаризації монокристалічного  $\text{BaTiO}_3$  у слабкому електричному полі зміна поверхневого заряду відбувається тільки на  $1/3$  площі підкладки, що відповідає виходу  $180^\circ$ -них доменів. Цей недолік можна усунути, якщо при вирощуванні монокристалів  $\text{BaTiO}_3$  забезпечити переважну поляризованість в одному з полярних напрямків. Слід відзначити, що наявність трьох фазових переходів в монокристалах  $\text{BaTiO}_3$  при температурах  $-90^\circ\text{C}$ ,  $+5^\circ\text{C}$ ,  $+120^\circ\text{C}$  [6], при яких стрибком відбувається зміна величини  $P_s$  та її напрямку, є додатковим збуджуючим фактором і накладає додаткові обмеження щодо робочого діапазону температур структур.

Аналіз використання сегнетоелектриків у приладах і пристроях електронної техніки показує, що широке застосування в техніці набули такі монокристалічні матеріали, як титанат барію, ніобат і танталат літію, титанат вісмуту [6]. Однак необхідність використання в масо-



вих інженерних розробках більш дешевих і технологічних, у порівнянні з монокристалами, матеріалів призвела до створення п'єзокерамічних матеріалів [4, 6, 7, 43].

При виборі сегнетоелектричного матеріалу основи для датчиків важко однозначно визначитися між монокристалічними і полікристалічними п'єзоелектричними матеріалами, оскільки кожен з них має цілий ряд специфічних властивостей, що можуть сприяти вирішенню конкретних задач при розробці інтегральних елементів оптоелектроніки. З урахуванням досить високої відтворюваності та можливості надання датчикам різноманітних функціональних властивостей найбільш прийнятним матеріалом варто вважати п'єзоелектричну кераміку, яку синтезують із сегнетоелектричних з'єднань, що мають кристалічну структуру типу *перовскит*. П'єзокерамічні вироби з киснево-октаедричних сегнетоелектриків мають ряд чудових властивостей: високу стійкість, водонерозчинність, достатню стабільність властивостей [7, 31, 43, 50–52].

Утворення сегнетоелектричної полікристалічної матриці здійснюється в результаті твердофазних реакцій, що відбуваються при високій температурі. При охолодженні кераміки і переході з високотемпературної пароелектричної фази в сегнетоелектричну елементарний осередок деформується – звичайно подовжується уздовж полярної осі. Механічні напруження між ними зводяться до мінімуму за рахунок утворення доменів – областей усередині зерен, що мають однаковий напрямок спонтанного дипольного моменту; щоб сегнетоелектрична кераміка стала п'єзоелектричною, її необхідно піддати впливу постійного за знаком електричного поля достатньої величини. У результаті такого впливу відбувається переорієнтування дипольних моментів окремих диполів, у кераміки з'являється залишкова поляризація і, як наслідок, п'єзоэффект. Набір можливих напрямків диполів визначається симетрією кристалічної ґратки даного сегнетоелектрика.

В силу ізотропності властивостей неполяризованої сегнетоелектричної кераміки в процесі виготовлення і настроювання розглянутого датчика йому можна надати різноманітні властивості. Наприклад, змінюючи режим поляризації матеріалу основи, на фоточутливому полі датчика виділяються локальні зони підвищеної або зниженої чутливості до прийманого оптичного випромінювання, фіксуються в «пам'яті» основи які-небудь символи [4, 53, 54].

В усьому світі зростає інтерес до вивчення природи п'єзо- і сегнетоелектричних матеріалів, їхнього синтезу з заданими характеристиками і параметрами (у даний час відомо більше 750 видів цих матеріалів різних структурних типів). Особливістю підвищеного інтересу до цих матеріалів у промислове розвинутих країнах і, насамперед, у США і Японії є значні перспективи розвитку так званого функціонального підходу до створення монолітних функціональних пристроїв, що характеризуються заданими можливостями обробки аналогової, аналого-цифрової або цифрової інформації [14, 31, 55, 56].

Перспективність і актуальність використання сукупності властивостей сегнетоелектричних матеріалів і інших активних середовищ, зокрема, напівпровідникових, відкриває можливість створення різноманітних багатофункціональних елементів для виміру електричних полів, світлових і теплових потоків і визначає принципово нові можливості рішення багатьох проблемних задач мікроелектроніки.

В даний час промисловістю освоєно випуск різних за хімічним складом і фізичними властивостями сегнетокерамічних матеріалів. За хімічним складом їх розділяють на матеріали на основі титанату барію, цирконату-титанату свинцю і т.д. Керамічні матеріали на основі титаната барію мають високі п'єзоелектричні характеристики, але ці матеріали мають низьку температурну стабільність.

П'єзокерамічні матеріали на основі твердого розчину цирконата-титаната свинцю (табл. 5.9) є в даний час найбільш ефективними за коефіцієнтом електромеханічного зв'язку, п'єзочутливості, стабільності й інтервалу робочих температур.

Таблиця 5.9

#### Результати дослідження глибини порушеного шару

Вид обробки	Зернистість абразиву	Глибина порушеного шару		
		Середнє. знач., мкм	Максимал. знач., мкм	Окремі порушення, мкм
Різнання	АСМ 40/60	13,4	27,0	дві тріщини 42,2 і 51
Шліфівка	M15; M10; M5; M3	4,74; 3,63; 2,50; 1,45	8,34; 5,40; 3,00; –	одна тріщина 18; теж; теж
Полірування	АСМ 3/2 АСМ 1/0	1,58; 0,62		

Кераміка системи *цирконаттитанат свинцю*  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  (ЦТС) має високі значення залишкової поляризованості та температуру Кюрі 250–350 °С. Ця кераміка широко застосовується у п'єзотехніці, має достатню номенклатуру, тому вона доступна, має низьку вартість у порівнянні з монокристалами, технологія її одержання добре відпрацьована і включає метод гарячого пресування. *Гарячепресовані матеріали* кращі у порівнянні з п'єзокерамікою холодного пресування, п'єзо- і діелектричними властивостями, щільністю, близькою до теоретичної, однорідними за розмірами кристалітами. Домішки легуючих елементів, технологія одержання кераміки і процес поляризації дозволяють реалізувати в цьому матеріалі різноманітні вимоги розробників пристроїв і елементів електроніки. У залежності від технологічних режимів виготовлення, розмір кристалітів у кераміці звичайно коливається від 2 до 5 мкм [43, 51], що практично включає утворення шунтуючих каналів між електродами резистора при відстані між ними більше кількох десятків мікрометрів. Так на електронних мікрофотографіях поверхні *сегнетокераміки гарячого пресування* ЦТС-19 спостерігаються кристаліти розміром 2–5 мкм, причому, в основному, розміром не більш 1 мкм і, дуже рідко, тріщини (рис. 5.13) – тому є проблеми формування тонкої плівки через розвинуту шорсткість поверхні.

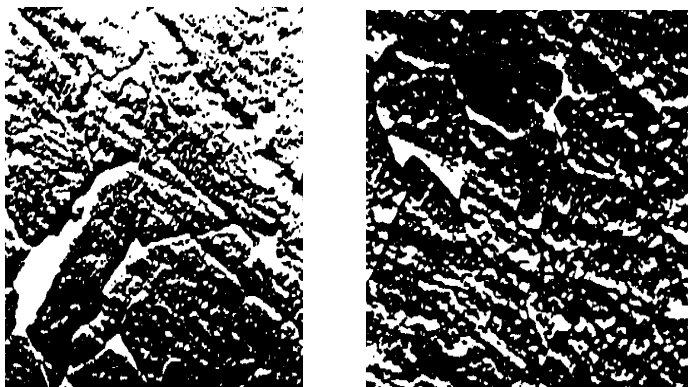


Рис. 5.13. Електронні мікрофотографії поверхні двох ідентично оброблених пластин гарячепресованої сегнетокераміки ЦТС-19. Масштаб: 1 см – 1 мкм

Тверді розчини ЦТС утворюються у всьому інтервалі можливих концентрацій. Фазова діаграма твердого стану ЦТС, (рис. 5.14), складається з наступних областей:  $P_a$  – високотемпературної (кубічної), двох низькотемпературних сегнетоелектричних ( $F_L$  – ромбоєдричної,  $F_\beta$  – тетрагональної), а також двох антисегнетоелектричних  $A_a$  і  $A_\beta$  [43, 56].

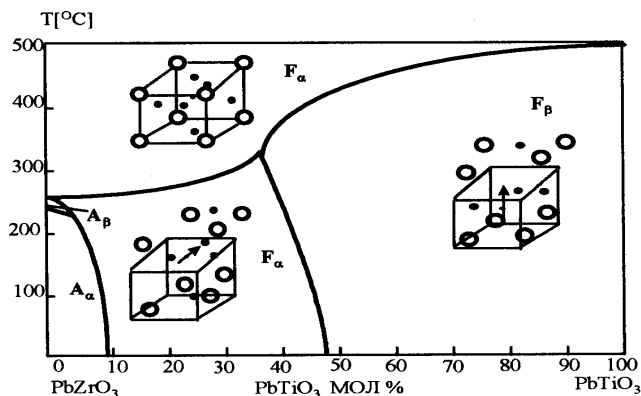


Рис. 5.14. Фазова діаграма твердого стану ЦТС

Межа між тетрагональною і ромбоєдричною сегнетоелектричними фазами (морфотропна межа) майже не залежить від температури. У сполук, близьких до морфотропної межі, значення діелектричної проникності, коефіцієнта електромеханічного зв'язку, п'єзомодуля максимальні, а значення механічної добротності та частотної постійної мінімальні.

Теплове розширення поляризованої кераміки ЦТС цих сполук аномально мале при температурах нижче точки Кюрі і складає приблизно  $(1,5\text{--}2,0) \cdot 10^{-6} \text{ } ^{\circ}\text{C}^{-1}$ , що робить її привабливою для роботи з напівпровідниковими технологіями мікроелектроніки.

Для повторювання параметрів елементів при використанні кераміки в якості підкладок необхідно враховувати її побудову, розмір хаотично орієнтованих зерен. Очевидно, що на довжині резистора повинно поміщатись не менше десятка зерен, що забезпечують усереднення поверхневого заряду спонтанної поляризованості кристалітів. Для кераміки складу ЦТС гарячого пресування, де розмір зерна 3–5 мкм, за нашими розрахунками мінімальна довжина резистора повинна бути не менше 40 мкм зерна 0,5 мкм до 14 класу чистоти поверхні; фінішне відмиття дисків (підкладок) із п'єзоелектричної

кераміки з чистотою однієї поверхні не гірше 14 класу і плоскопаралельністю не гірше 0,2 мкм на 1 мм довжини.

Наші дослідження показали, що процес механічної обробки пластин супроводжується порушенням поверхневого шару до 10 мкм. Цей шар складається із сильно ушкодженої частини в самій поверхні, рельєфного шару, і пластичне деформованого в глибині. У порушеному шарі виникають механічні напруги, що для тонкої, шліфованої абразивом М20, пластини оцінюються розміром до  $5 \times 10^3$  кг/см<sup>2</sup>. Це призводить до того, що в порушеному шарі слабкіше виявляються сегнето-’єзоелектричні властивості і, як наслідок, погіршуються електромеханічні характеристики.

Дослідження процесу полірування підкладки, стану поверхневого шару й дані про порушений шар детально описані в літературі [58], а застосування сучасних фізичних методів (рентгенографія, еліпсометрія) дозволили встановити, що порушений при механічній обробці поверхневий шар у твердих тілах містить дефекти (мікротріщини, пори, напруги і розриви міжатомних зв’язків), концентрація яких змінюється за експоненціальним законом, а показник степеня цієї функції визначається як фізико-механічними властивостями підкладки (наприклад, твердістю), так і умовами обробки (зернистість і твердість абразиву, температура, швидкість обробки і т. ін.) [58]. Пластину з порушеним шаром спрощено можна уявити у вигляді двошарового діелектрика, і еквівалентною схемою (рис. 5.15).

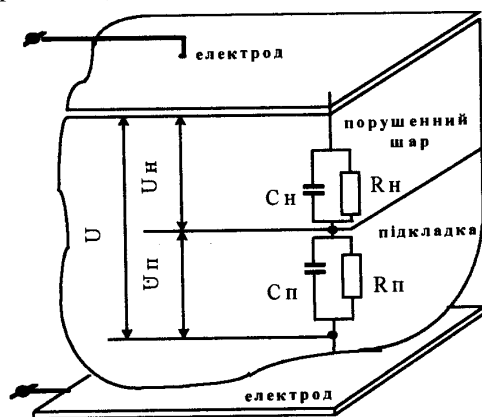


Рис. 5.15. Еквівалентна схема порушеного шару

Вона дозволяє одержати значення напруг на шарах з врахуванням неперервності повного струму на межі поділу шарів:

$$U_H = \frac{R_H}{R_H + R_{\Pi}} U + \left( \frac{C_H}{C_H + C_{\Pi}} - \frac{R_H}{R_H + R_{\Pi}} \right) \times U_e^{\frac{1}{r}},$$

$$U_{\Pi} = \frac{R_{\Pi}}{R_H + R_{\Pi}} U + \left( \frac{C_{\Pi}}{C_H + C_{\Pi}} - \frac{R_{\Pi}}{R_H + R_{\Pi}} \right) \times U_e^{\frac{1}{r}},$$

де  $r = [R_H R_{\Pi} (C_H + C_{\Pi})] / (R_H R_{\Pi})$  – відносяться до параметрів шару;  $R_H$ ,  $C_H$ ,  $U_H$  – до параметрів пластини.

Сумарний тангенс діелектричних втрат  $\operatorname{tg} \delta$  двох послідовно з'єднаних шарів дорівнює:

$$\operatorname{tg} \delta = (C_{\Pi} \operatorname{tg} \delta_H + C_H \operatorname{tg} \delta_{\Pi}) / (C_H - C_{\Pi}).$$

Ємність власне пластини визначає її товщина і значення діелектричної проникності матеріалу  $\varepsilon_{\Pi}$ . Ємність порушеного шару зв'язана із значенням його діелектричної проникності:

$$\varepsilon_H = \varepsilon_{IZM} \varepsilon_{\Pi} d_H / (\varepsilon_{\Pi} d_{IZM} - \varepsilon_{IZM} d_{\Pi}).$$

Знаючи коерцитивне поле масивного матеріалу, можна розрахувати коерцитивне поле для тонких пластин з врахуванням порушеного шару:

$$E_C = [E_1 d_{\Pi} / d_{IZM}] [1 + (d_{\Pi} \varepsilon_{IZM} / d_{\Pi} \varepsilon_H)].$$

Розмір напруженості поля насичення  $E_1$  для пластини, що складається з порушеного шару і власне п'єзокераміки, пов'язана з напруженістю поля в пластині  $E_H$  співвідношенням:

$$E_1 = E_H + E_{\Pi} = E_H + \{[(\varepsilon_{\Pi} / \varepsilon_H) - 1] d_{\Pi} E_H\} [1 / (d_{\Pi} + d_H)].$$

Отримані співвідношення дозволяють правильно поставити і провести експерименти, що визначають вплив глибини порушеного шару на електричні параметри п'єзокерамічної пластини й оптимізувати технологічні режими їхнього виготовлення й одержання на них напівпровідникових шарів.

Вплив глибини порушеного шару на електромеханічні параметри п'єзокерамічних елементів досліджувався по амплітуді вихідного сигналу і коерцитивної напруги, а також залежності амплітуди вихідного сигналу і коерцитивної напруги від кількості циклів переключення з врахуванням залежності використаного абразиву. Дослідження проводилися на тестовому одношаровому п'єзотрансформаторі, що являє собою квадратну п'єзопластину розміром  $4,5 \times 4,5$  товщиною 0,1 мм, на одну сторону котрої (знизу) нанесено суцільний електрод, на іншу (зверху) – два електрода, один – круглий в центрі, інший – коло, що охоплює центр кільцем.

Для дослідження впливу глибини порушеного шару на електромеханічні властивості п'єзокераміки були виготовлені тестові одношарові п'єзотрансформатори, у кожного з яких обидві поверхні були оброблені абразивом однієї зернистості, а електрода були виконані з двох матеріалів, для одних – із срібла, для інших – з алюмінію. Визначення механічних порушень по глибині поверхневого шару проводилось методами фотомікроскопії поперечних шліфів при 400-кратному збільшенні (попередньо були визначені режими обробки поперечного шліфа, при якому порушення однорідності поверхні складало менше 0,5 мкм).

Результати дослідження глибини порушеного шару приведені в таблиці 5.11, їхній аналіз дозволяє зробити висновок, що послідовною шліфівкою і поліруванням п'єзокерамічних пластин можна практично домогтися усунення порушеного шару, утвореного після різання зливка на пластини й впливаючого на електромагнітні властивості.

Вплив структури поверхні п'єзокераміки на властивості п'єзоелектричного перетворювача визначався металографічними методами, а відкрита пористість і зернистість кераміки методом перетинань Смітта-Гуттмана-Салтикова за формулою:

$$D = k/MN,$$

де:  $D$  – розмір зерна (пори),  $N$  – число перетинань зерен (пір),  $M$  – збільшення,  $k$  – коефіцієнт пропорційності між площинним і просторовим розміром зерен (пір) рівний 1,56.

Дослідження проводилися при збільшенні 100–200× крат у 50–60 полях зору. Шпаристість кераміки досліджувалася на полірованих

нетравлених зразках. Результати дослідження пористості кераміки подані на гістограмах, рис. 5.16; 5.17. Розмір пор неоднаковий і коливається від 2 до 35 мкм. Середня щільність пор складає 4,7 пор/мм<sup>2</sup>.

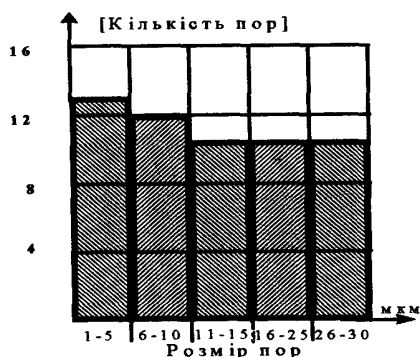


Рис. 5.16. Гістограма результатів розмірів пор кераміки

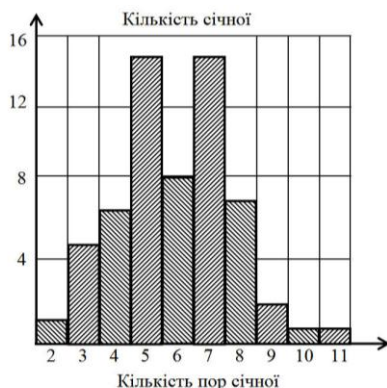


Рис. 5.17. Гістограма розподілу пор кераміки

Для визначення ступеня рівномірності розподілу щільності пор був використаний метод січної при довжині січної 1 мм. На гістограмі, (рис. 5.17), подані результати виміру, із яких видно, що найбільш часто зустрічаються перетини з 5...7 порами. Відстані між ними коливаються в межах від 20 до 2000 мкм. З експериментальних даних видно, що розмір найбільш ймовірної відстані між порами складає 20...100 мкм (рис. 5.18).

Для виявлення структури п'єзокераміки ЦТС-19 поверхня зразків протравлювалась у травнику зерен кераміки і потім вивчалася оптичним методом. Розміри зерен окислів знаходяться в межах 20...70 мкм. На гістограмі (рис. 5.19) показаний розподіл розмірів зерен окислів. З приведених даних видно, що розмір кристалів, які найбільш часто потрапляють в поле зору, складає 20–40 мкм. Результати проведених досліджень стану поверхні п'єзокераміки ЦТС-19 зведені в таблицю 5.10.



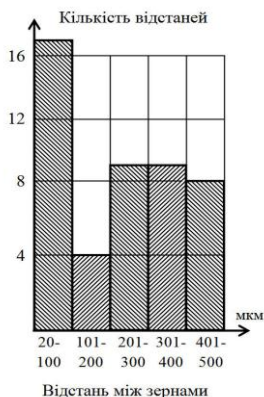


Рис. 5.18. Гістограма розподілу відстані між зернами кераміки

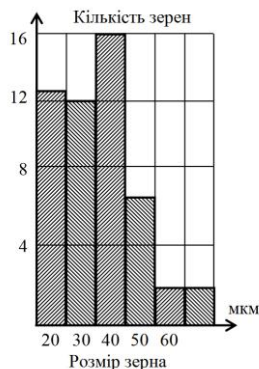


Рис. 5.19. Гістограма розподілу розмірів зерен окислів у кераміці

Структура п'єзокераміки складається із світлих *поліедричних окислів*, що не травляться та мають між собою загальну межу поділу. Однак, у структурі є темні області, в яких зустрічаються лише окремі кристали окислів. Це впливає на діелектричну проникність різних областей п'єзокераміки і, як наслідок, на сумарну діелектричну проникність конденсатора, яким є п'єзопластина. Тобто утворюється ємнісний діляник, на якому ділиться вихідний сигнал і знижується вихідна напруга. При малих значеннях лінійних розмірів приладів зниження вихідної напруги може досягти такої величини, що вихідний інформаційний сигнал втрачається на вихідній шині. У результаті виникають також високі вимоги і до електричних властивостей перехідного шару між металізацією і п'єзокерамікою.

Таблиця 5.10

### Результати досліджень стану поверхні гієзокераміки ЦТС-19 (розміри у мкм)

Розмір пори		Кількість пор у мм <sup>2</sup>		Відстань між порами		Розмір зерна	
середній	max	середній	max	середнє	min	середній	max
12,46±1,51	35	4,86±0,16	7	447±67,90	20	35,1±1,75	60

Для вибору матеріалу металізації були проведені дослідження одношарових і двошарових композицій металізації, (табл. 5.11.).

Таблиця 5.11

## Результати досліджень металізації

Матеріал металізації	Температурний вплив			
	+25 °C	+250 °C	+500 °C	+600 °C
Ag	100,0 %	101,4%	99,8 %	99,7 %
Al	94,8 %	95,7 %	90,1 %	70,1 %
V/Al	94,1 %	95,4 %	91,6 %	70,4% ^
Y/Al	94,1 %	95,4 %	91,6 %	70,4% ^
Ta/Al	89,7 %	90,9 %	80,4 %	67,6 %
W/Al	94,9 %	97,0 %	95,0 %	83,1 %
Cr/Al	89,1 %	90,2 %	80,9 %	74,7 %
NiCr/Al	92,7 %	94,0 %	90,4 %	83,6 %
Mo/Al	84,8 %	88,0 %	96,0 %	92,7 %

Якість різних варіантів металізації визначалася побічно по виміру електричної ємності тестових елементів, що мали однакові геометричні розміри. Крім того, варіанти металізації оцінювалися стосовно базової, у якості якої була обрана металізація із срібла.

Адгезія металевих плівок із срібла збільшується при переході від абразиву із зернистістю M15 до абразиву M3, що очевидно пов'язано зі зменшенням шорсткості поверхні п'єзокераміки при поліруванні, згладжуванням мікрорельєфу (рис. 5.20).

Були проведені дослідження залежності вихідної і коерцитивної напруг для електродів із срібла (рис. 5.20; 5.21) і алюмінію, (рис. 5.22; 5.23) у залежності від кількості циклів перезапису. Видно, що криві вихідної напруги, рис. 5.21; 5.23, мають тенденцію до зменшення зі збільшенням числа циклів перезапису, а коерцитивної – до збільшення.

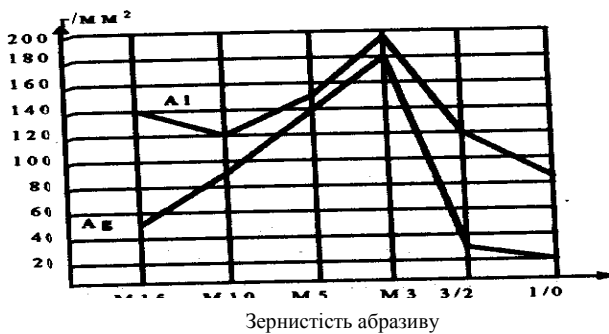


Рис. 5.20. Залежність адгезії плівок Al і Ag від зернистості абразиву

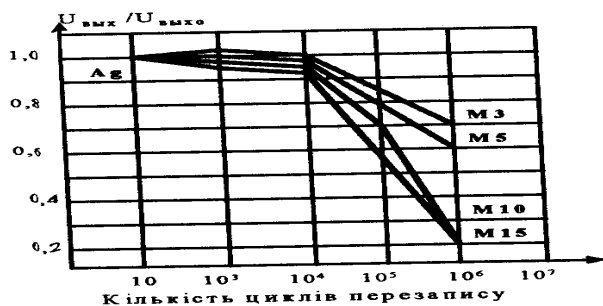


Рис. 5.21. Залежність вихідної напруги для електродів із срібла від кількості циклів перезапису

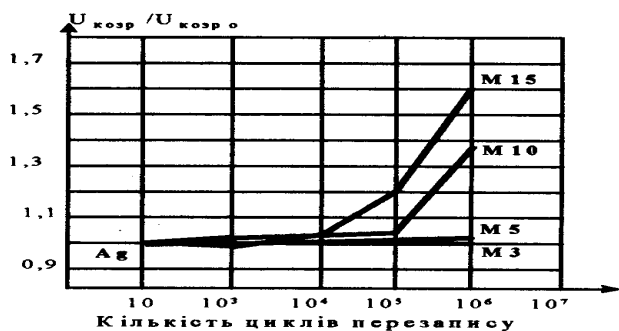


Рис. 5.22. Залежність коерцитивної напруги для електродів із срібла в залежності від кількості циклів перезапису

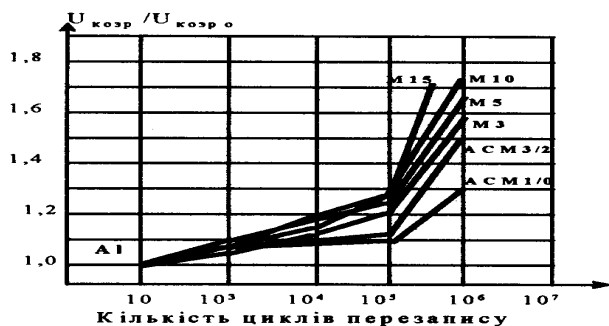


Рис. 5.23. Залежність вихідної напруги для електродів з алюмінію від циклів кількості перезапису

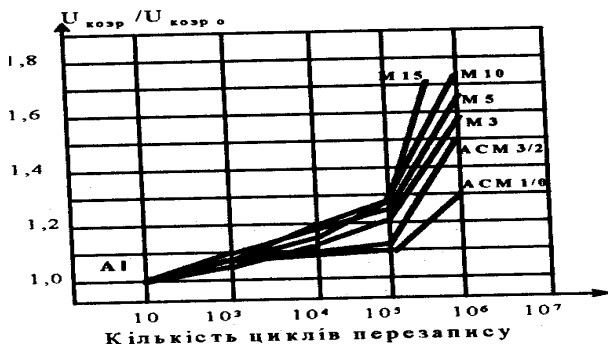


Рис. 5.24. Залежність коерцитивної напруги для електродів з алюмінію в залежності від кількості циклів перезапису

Очевидно, що від стану поверхні пластини залежить отримання мінімальних розмірів елементів і їхня точність. Розрахунки показують, що для одержання топології елементів необхідної точності пластини повинні мати мінімальну кількість дефектів поверхні («раковин», «подряпин», «сколів»), а їхні розміри не повинні перевищувати  $1/3$  мінімального розміру.

Перехідний шар між п'єзокерамікою і металом електродів у залежності від використовуваного металу може мати властивості як провідника, так і діелектрика. Наприклад, якщо перехідний шар має властивості діелектрика, а це пов'язано з наявністю мікротріщин у порушеному шарі і їхньому розвитку в процесі переключення, то конструктивно між електродом і п'єзокерамікою утворюється додатковий конденсатор, що включений послідовно. Чим крупніший абразив, тим більше мікротріщин у поверхневому шарі і тим менше циклів переключення може витримати елемент. Припустимо зниження рівня електричних параметрів лежить у межах 30 %. Якщо електроди зроблені із срібла, обробка абразивом М15 витримує  $10^4$  циклів, М10 –  $10^5$  циклів, М3 –  $10^6$  циклів, для алюмінію ці цифри: М15, М10, М5 –  $10^3$  циклів, М3 –  $10^4$  циклів, АСМ 3/2 і 1/0 – майже,  $10^5$  циклів.

Оцінка ємності, відносно базової, проводилася у відсотках. Базовою була металізація до температурних впливів і вона приймалася за 100 %.

Виходячи з аналізу результатів досліджень, для металізації можна застосовувати, крім срібла, алюміній (при термічних впливах до  $+250$  °С), а також двошарові композиції, що складаються із підшарів

ванадію, вольфраму або ніхрому і провідного шару з алюмінію при цій же температурі. При термічних впливах до +500 °C застосовані композиції, що складаються із підшарів вольфраму або молібдену і провідного шару з алюмінію, а при термічних впливах до +600 °C – композиції, що перебувають із підшару молібдену і провідного шару алюмінію. Заміна металізації зі срібла на двошарові композиції веде до незначних втрат величини вихідного сигналу (до 5 %, у той же час дозволяючи отримати гарну адгезію і усунути з технології дорогі метали).

Розроблена методика очищення пластин із кераміки ЦТС, для котрих неприпустимо застосування кислот і лугів, як у випадку стандартного очищення пластин із скла (тому що при травленні поверхні висота мікронерівностей кристалітів зростає), містить у собі кип'ятіння підкладок у азеотропній суміші на основі фреону, кип'ятіння в азеотропній суміші на основі спирту, промивання в проточній деіонізованій воді, у 0,5 %-ному розчині аміаку й ультразвукової обробки у деіонізованій воді. При такому очищенні з поверхні пластин видаляються іонні і жирові забруднення, а висота мікронерівностей на поверхні не зростає [57].

У якості методів контролю ступеня очищення поверхні сегнетоелектричних підкладок використовуються відомі в мікроелектроніці методи аналізу: радіохімічні, фотометричні, спектральні та більш прості, такі як метод занурення і розпилення.

Свіжоочищена поверхня підкладок із кераміки може повторно забруднитися з атмосфери виробничого приміщення, тому підкладки повинні зберігатися в герметичних боксах або негайно переноситись в установку для нанесення тонкоплівкових структур.

## **Висновки**

Різноманіття сегнетоелектричних і напівпровідникових матеріалів дозволяє провести оптимізацію характеристик структур під конкретні застосування. Різноманітні сполучення матеріалів забезпечили створення на основі структур сегнетоелектрик-напівпровідник керованих резисторів і конденсаторів із пам'яттю, дозиметрів випромінювання, лічильників імпульсів світла, фотоприймачів ультрафіолетово-

го випромінювання, термочутливих елементів з характеристиками, що перебудовуються.

Ця серія лекцій є спробою узагальнити і проаналізувати з єдиних позицій результати комплексних експериментальних досліджень сполучених матеріалів і структур сегнетоелектрик-напівпровідник з метою показати, які елементи та пристрої електронної техніки різноманітного функціонального призначення можуть бути створені на їхній основі.

### **5.5. Управління доменною структурою електричним полем**

Добре відомо, що в магнітних матеріалах виникає доменна структура, і цією структурою можна управляти за допомогою магнітного поля – на даному принципі засновані всі види магнітного запису інформації. Проте останнім часом стали з'являтися повідомлення [122–124], що доменами можна управляти електричним полем. В даний час для магнітного запису інформації використовуються магнітні поля, що створюються електричними струмами в котушках магнітних голівок жорстких дисків або в провідних шинах магнітної пам'яті довільного доступу MRAM.

З одного боку, підвищення щільності запису інформації вимагає зменшення розмірів доменів, але чим менше розмір доменів, тим більше вони схильні до теплових флуктуацій, і аби уникнути випадкового перемагнічування, необхідно використовувати матеріали з великими пороговими магнітними полями перемикавання, а значить, потрібні великі струми в провідниках. З іншого боку, при мініатюризації пристроїв необхідно зменшувати і поперечні розміри провідників. Обое цих чинника, узяті разом, наводять до недопустимого збільшення щільності електричного струму в матеріалі провідника, і, як наслідок, перегріву і деградації пристрою.

Всіх цих проблем можна уникнути в схемах, що не залучають електричні струми, використовуючи безпосередню дію електричного поля на магнітні властивості матеріалу, як це відбувається в магнетоелектриках.

Перешкодою на шляху практичного використання магнетоелектриків є низькі температури, при яких виявляються магнітоелектричні

властивості, тому приведені нижче повідомлення примітні ще і тим, що всі ефекти спостерігаються при кімнатних температурах. На рис. 5.25 показана дія на магнітну структуру електричного поля, що створюється електродом (загостреним мідним дротом), що стосується діелектричної поверхні епітаксialьних плівок феритів із структурою граната (далі гранат) (рис. 5.25, а) [122].

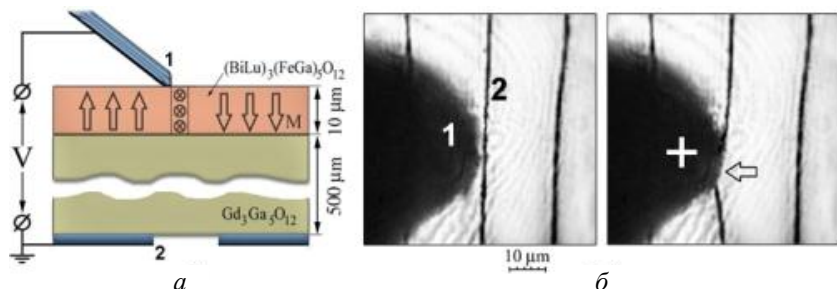


Рис. 5.25. а) Геометрія експерименту: електрична напруга прикладається між загостреним електродом 1 і контактом на підкладці 2 (у шарі граната показана мікромагнітна конфігурація: два домени розділено доменним кордоном); б) тяжіння доменного кордону до позитивно зарядженого електроду (магнітооптичне зображення плівки граната в проходящем світлі: темні лінії – кордони між доменами) 1 – електрод, 2 – доменний кордон [122]

Відносно підкладки плівки позитивний потенціал на голці електроду викликає тяжіння доменної стінки до електроду (рис. 5.25, б), негативний – відштовхування. При знятті напруги доменний кордон, подібно до відтягнутої струни, повертається у вихідне положення рівноваги. Втім, далеко не завжди зміни оборотні, що викликаються такою «електричною акупунктурою», – в деяких випадках доменні кордони застигають в нових положеннях, підтверджуючи можливість запису інформації за допомогою електричного поля. Хоча явище спостерігається при високій напрузі (~1,5 кВ), ефект помітний вже при сотні вольт. Також очікується, що при зменшенні радіусу кривизни електроду до нанометрових розмірів напруга, що управляє, зменшиться до величин порядку одного вольт.

Меншої напруги (~10 В), що управляє, удалося досягти в композитних матеріалах, що є «сендвичи» з безлічі шарів (рис. 5.26, а), що

включають кремнієву підкладку, платинові електроди, пластинку п'єзоелектрика і магнітну плівку поверх всієї структури.

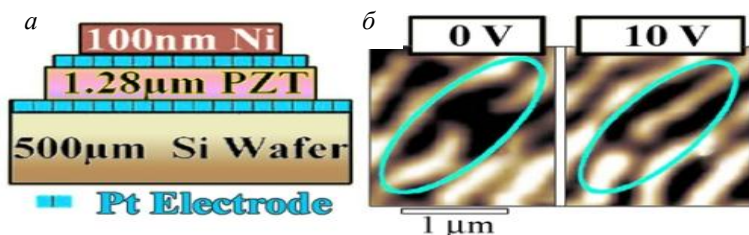


Рис. 5.26. Дія електричного поля на магнітні домени в композитному матеріалі [123]: *а*) поперечний розріз структури – шар п'єзоелектрика (цирконат-титанату свинцю (PZT)), затиснутий між двома платиновими електродами, розташований на пластинці кремнію (Si wafer), на верхній платиновий електрод накладено плівку нікелю товщиною 100 нм; *б*) зміна мікромагнітної структури плівки Ni під дією електричної напруги 10 В, прикладеної між електродами (зображення отримане за допомогою магнітного силового мікроскопа, темні і світлі області – домени різної полярності)

При подачі напруги 10 В між електродами пластинка п'єзоелектрика деформувалася, і в магнітній плівці виникала механічна напруга, яка унаслідок явища магнітострикції наводила до перебудови мікромагнітної структури зразка (рис. 5.26, *б*). При знятті напруги доменний узор повертався до вихідної конфігурації.

На відміну від першого випадку, в якому магнітними і електричними властивостями володів один і той же кристал, в разі композитного матеріалу електрична і магнітна підсистеми просторово розділені, а їх взаємодія визначається якістю поверхонь розділу шарів. Шорстка поверхня наводить до досить складної конфігурації магнітних полів розсіяння. Цим і пояснюється складний характер доменних структур в магнітній плівці композиту (рис. 5.26, *б*), а також той факт, що в різних областях зразка магнітна структура змінюється по-різному. Тому було складно передбачити заздалегідь, як саме вона поведеться.

Значно кращих результатів в плані контролю поверхонь вдалося досягти при виготовленні гетероструктур на основі магнетоелектрика фериту вісмуту  $\text{BiFeO}_3$  (BFO) і феромагнітного сплаву  $\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}(\text{CoFe})$



[124]. У них удасться управляти намагніченістю CoFe за допомогою електричного поля, прикладеного до BFO (рис. 5.27, *a*).

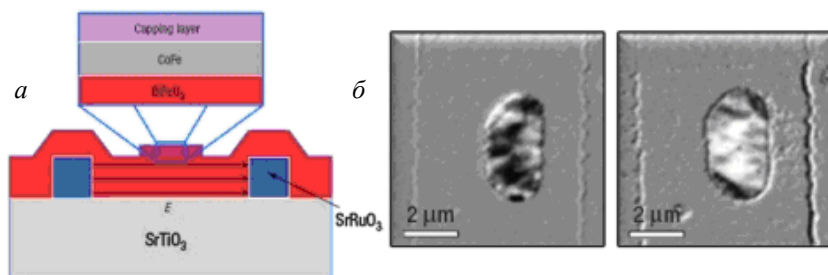


Рис. 5.27. *a*) Поперечний розріз структури: електричне поле у фериті вісмуту  $\text{BiFeO}_3$  створюється між електродами з  $\text{SrRuO}_3$ , на кристалі  $\text{BiFeO}_3$  розташовується шар феромагнетика CoFe і захисний шар (capping layer); *б*) магнітооптичні зображення в рентгенівських променях початкового стану і мікромагнітної конфігурації після дії електричного поля: намагніченість в площині півки CoFe обертається на 90 градусів [124].

До цього результату дослідники йшли не один рік [125] оскільки ферит вісмуту давно відомий як матеріал, що володіє сегнетоелектричним і антиферомагнітним впорядкуванням при кімнатних температурах.

Проблема полягає в тому, що магнітні моменти антиферомагнітних підграток практично повністю компенсують один одного і сумарна намагніченість BFO невелика ( $\sim 5$  Гс). Підсилити її можна шляхом напilenня поверх кристала фериту вісмуту шару феромагнетика CoFe, змінно-пов'язаного з ним: перемикаючи електричним полем електричну поляризацію фериту вісмуту і міняючи, тим самим, осі анізотропії, можна повертати спини антиферомагнітних підграток, а за допомогою змінного зв'язку шарів управляти великою намагніченістю (1500 Гс) в шарі CoFe.

На рис. 5.27, *a* показана дія електричного поля на мікромагнітну структуру CoFe: після дії електричного поля переважаючий контраст міняється з темного на світлий, що означає поворот в площині півки середньої намагніченості на 90 градусів. Можна бачити, що повного контролю не удасться добитися і тут: шар феромагнетика розбитий на дрібні домени неправильної форми, і можна говорити лише про пере-

микання середньої намагніченості. Крім того, поля перемикавання досить великі (біля 100 кВ/см).

У цій роботі були приведені результати перших дослідів в області управління мікромагнітною структурою за допомогою електричного поля. Поза сумнівом, за ними прослідують інші, в яких будуть досягнута менша напруга в однофазних кристалах, що управляють, або краща відтворюваність результатів в композитах і гетероструктурах, і, можливо, в недалекому майбутньому сама концепція магнітного запису зазнає істотні зміни.

### **Контрольні запитання до підрозділів 5.1.–5.5.**

1. Розповісти про застосування структур сегнетоелектрик-напівпровідник в електронній техніці.
2. Розповісти про основні піроелектричні матеріали.
3. Розповісти про матриці піроелектричних детекторів.
4. Розповісти про типову петлю гістерезису сегнетоелектрика.
5. Розповісти про порівняльні характеристики енергонезалежних сегнетоелектричних та напівпровідникових запам'ятовуючих пристроїв.
6. Розповісти про наявність «замороженої» поляризації в деяких керамічних, полімерних та полімерно-керамічних композитних матеріалах.
7. Розповісти про багат шарові структури сегнетоелектричних матеріалів.
8. Розповісти про конструкції та принцип дії датчика.
9. Розповісти про застосування структур сегнетоелектрик-напівпровідник для перетворення й обробки оптичних сигналів.
10. Розповісти про основні напрямки використання структур сегнетоелектрик-напівпровідник в оптоелектронній техніці.
11. Розповісти про оптичного керованого модулятора світла на основі структури «фоточутливий шар–електрооптичний матеріал» з проходженням зчитувального світлового пучка
12. Розповісти про двовірний запам'ятовуючий пристрій з матричною адресацією на основі ZnO–Si.
13. Розповісти про акустоелектронний запам'ятовуючий пристрій на діодах Шоткі.

14. Розповіді про напрямки використання багатошарових гібридних структур в електронній техніці.
15. Розповіді про властивості сегнетокерамічних матеріалів та технологічні аспекти виготовлення підкладок із сегнетокераміки.
16. Розповіді про технологію виготовлення макетних експериментальних зразків датчиків.
17. Розповіді про основні параметри сегнетоелектричних матеріалів для структур сегнетоелектрик–напівпровідник.
18. Розповіді про ефект старіння (втомлюваності), який спостерігається в сегнетоелектриках.
19. Розповіді про склад монокристалів для плоскопаралельних чутливих елементів.
20. Розповіді про результати дослідження глибини порушеного шару сегнетоелектрика.
21. Розповіді про результати досліджень металізації сегнетоелектриків.
22. Розповіді про управління доменною структурою електричним полем.

## 6. П'ЄЗОЕЛЕКТРИЧНІ МАТЕРІАЛИ

З п'єзоелектричних матеріалів в основному виготовляють п'єзоелементи, які є чутливими елементами датчиків, званими п'єзоелементами.

**П'єзоелемент** – це виріб різної форми з п'єзоелектричного матеріалу з металевими електродами, нанесеними на його поверхню, зовнішній вигляд яких представлений на (рис. 6.1).

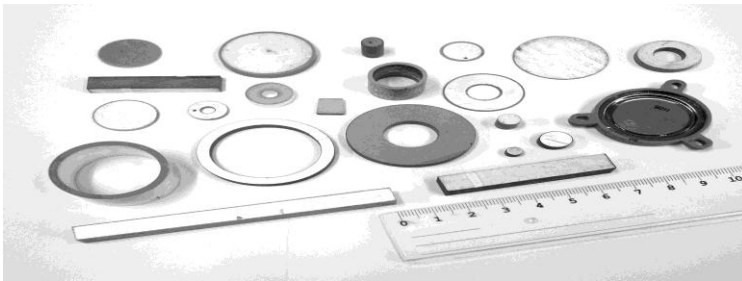


Рис. 6.1. Загальний вигляд деяких п'єзокерамічних елементів

В якості п'єзоелектричних матеріалів зазвичай використовуються:

– монокристалічні матеріали (кварц, ніобат літію, сегнетова сіль тощо);

– полікристалічні матеріали (п'єзокераміка).

Перевагою кварцу є стійкість до впливів температури і вологості, механічна міцність. Кварц має незначний коефіцієнт лінійного розширення, його п'єзомодуль практично не залежить від температури до 200 °С, а в діапазоні 200–500 °С змінюється незначно, питомий електричний опір – близько  $10^{16}$  Ом/м, однак воно сильно залежить від температури і має неоднакове значення в напрямку різних осей.

Значення п'єзомодулів кварцу  $d_{ij} \left( 10^{-12} \frac{\text{Кл}}{\text{Н}} \right)$  слідує:  $d_{21} = -d_{11} = 2,31$ ;

$d_{25} = -d_{14} = 0,67$ ;  $d_{26} = 4,62$ , решта п'єзомодулів дорівнюють нулю.

В даний час для виготовлення датчиків найбільш широко застосовуються п'єзокерамічні матеріали, синтезовані вперше в 1944 р.

П'єзоелектричні керамічні матеріали (ПКМ) представляють собою сегнетоелектричні з'єднання або їх тверді розчини, отримані синтезуванням із суміші різних оксидів і солей (табл. 6.1).

Основу більшості сучасних ПКМ складають тверді розчини титанату-цирконату свинцю (ЦТС, PZT), модифіковані різними компонентами і добавками.

Випускаються також ПКМ на основі титанату барію (ТБ), титанату свинцю (ТС), ниобата свинцю (НС), титанату вісмуту (ТБ) та ін. Основними властивостями ПКМ, що виявляються на стандартних керамічних зразках, є:

- високі значення діелектричної проникності;
- наявність спонтанної поляризації окремих областей (доменів);
- наявність петель гістерезису на залежностях: поляризація – електричне поле,
- деформація – електричне поле;
- зростання діелектричної проникності при підвищенні температури;
- наявність особливої точки (температура Кюрі) на кривій залежності діелектрична проникність – температура, вище якої сегнетоелектричні властивості не проявляються;
- виникнення залишкової поляризації та подвійного електричного шару на поверхні спечених зразків після впливу постійного електричного поля, яка обумовлює можливість прояву тілом п'єзоелектричного ефекту (перетворення механічної енергії в електричну та/або навпаки).

Залежно від основного призначення, ПКМ поділяються наступним чином:

1. «Сегнетом'які» ПКМ. Застосовуються для виготовлення високочутливих перетворювачів, що працюють без жорстких вимог по стабільності параметрів до впливу дестабілізуючих факторів (підвищених температур, електричних і механічних полів).

**ПКМ загального призначення.** До них відносяться матеріали ЦТС-19 і ЦТС-19 (ЦТ). ЦТС-19 (ЦТ) є модифікацією ЦТС-19 з підвищеними (рекордними для даного матеріалу) значеннями п'єзоелектричних модулів ( $d_{ik}$ ). Це підвищення досягнуто за рахунок заміни сировинних компонентів оксиду цирконію і оксиду титану на спеціально розроблене високоактивне сировина – титанат цирконію (ЦТ).

**ПКМ спеціального призначення** зі зниженою діелектричною проникністю і високою чутливістю в режимі прийому. До них відно-

ситься матеріал ЦТС-36, що випускається зазвичай у вигляді гарячепресованих блоків і призначений, головним чином, для виготовлення перетворювачів ультразвукових ліній затримки.

**ПКМ спеціального призначення** з підвищеними значеннями діелектричної проникності і п'єзомодуль. До них відноситься матеріал НЦТС-2. Ці матеріали призначені для використання в телефонних пристроях з підвищеною чутливістю.

2. **«Сегнетожорсткі» ПКМ.** Застосовуються для виготовлення перетворювачів, що працюють в режимі прийому і (або) випромінювання в умовах впливу сильних електричних полів і (або) механічних напруг. До них відносяться матеріали ЦТС-23, ЦТССт-3 (ЦТ) і ЦТБС-7. Матеріали ЦТС-23 і ЦТССт-3 (ЦТ) добре зарекомендували себе при використанні в п'єзоелементах систем запалювання і гідроакустики. ЦТССт-3 (ЦТ) і ЦТБС-7 можна рекомендувати для виготовлення п'єзотрансформаторів і ультразвукових випромінювачів підвищеної потужності.

3. **ПКМ для частотно-селективних пристроїв.** Застосовуються для виготовлення п'єзоелементів (що володіють підвищеною температурною та тимчасовою стабільністю частотних характеристик) частотно-селективних пристроїв на об'ємних і поверхневих акустичних хвилях (ПАХ).

**Матеріали** для частотно-селективних пристроїв на об'ємних хвилях планарною моди коливань. Застосовуються в основному при створенні фільтрів на дискретних п'єзоелементах. До них відносяться матеріали ЦТС-38, ЦТС-39 і ЦТС-40.

**Матеріали** для частотно-селективних пристроїв на об'ємних хвилях моди коливань стиснення-розтягування по товщині. Представниками цієї підгрупи є матеріали ЦТС-35 і ЦТС-35У. ЦТС-35У випускається у вигляді гарячепресованих блоків.

**Матеріали** для частотно-селективних пристроїв на об'ємних хвилях моди коливань зсуву по товщині. Представником цієї підгрупи є матеріал ЦТС-35. Матеріали цих підгруп використовуються при створенні монолітних фільтрів для частотно-модульованих сигналів на частоти до 10 МГц.

**Матеріали** для частотно-селективних пристроїв на поверхневих акустичних хвилях. До цієї підгрупи відноситься матеріал ЦТС-33, виготовлений у вигляді гарячепресованих блоків. Він застосовується при розробці фільтрів на частоти до 40 МГц.

**4. Високотемпературні ПКМ.** Високотемпературні ПКМ використовуються для виготовлення п'єзоелементів, що працюють при температурах не менше 250 °С. У цю групу входять матеріали ЦТС-21, ЦТС-26, ТНаВ-1 і ТНВ-1, забезпечують підвищені робочі температури п'єзоелементів (250–750 °С). Для підвищення температурної стабільності п'єзомодуль ( $d_{33}$ ) розроблені модифікації матеріалів ЦТС-26 і ТНаВ-1, ЦТС-26М і ТНаВ-1М.

Аналіз світових досліджень в галузі підбору п'єзоматеріалів зведено в окрему таблицю 6.1.

Таблиця 6.1.

## Фізичні параметри п'єзоелектричних матеріалів

Матеріал	Коef. електро механічного зв'язку, $K_p$	Відносна діелектр. проникл., $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$	Щільність, $\rho$ , $10^3\text{кг/м}^3$	П'єзо модулі, $10^{-12}$ Кл/Н			Чутливість в режимах прийому, $10^{-3}$ В·м/Н			Відносне відхилення частоти при температурі $-60...+85^\circ\text{C}$ , $\delta f/f$ , %	Тангенс кута діелектричних втрат, $\text{tg}\delta$ , $10^{-2}$		Водопоглинання, $W$ , %, не більше	Модуль Юнга, $Y$ , $10^{-11}$ Н/м <sup>2</sup>	Електрична міцність, $E_{\text{пр}}$ , $10^6$ В/м	Температура точки Кюрі, $T_c$ , °C	Швидкість звуку, $v = 1, 10^3$ м/с	Механічна добротність, $Q_M$
				$d_{31}$	$d_{33}$	$d_{15}$	$g_{31}$	$g_{33}$	$g_{15}$		Слабке поле	Сильне поле						
ЦТС-13	0,45	1100	7,3	123	283											330	-	70
ЦТС-19	0,6	1750	7,5	160	330	400	10,4	21,4	30,6	0,8	2,8	-	0,2	0,7	3,0	300	3,0	80
ЦТС-19(ЦТ)	0,65	2200	7,5	210	430	-	10,7	22,0	-	-	2,0	-	-	-	-	300	2,6	60
ЦТС-21	0,3	500	7,6	40	100	120	9,1	22,6	-	1,5	2,0	-	0,2	0,9	4,0	400	3,7	150
ЦТС-22	0,435	800	7,0	27	69	-	-	-	-	-	2,5	-	0,2	0,92	3,0	320	3,3-3,8	400
ЦТС-23	0,5	1000	7,5	120	240	365	13,6	27,1	-	-	0,7	3,0	0,09	0,65-0,85	3,0	280	3,3	300
ЦТС-24	-	950	7,4	100	200	-	10,5	21	-	-	0,75	4,0	0,09	-	3,0	270	3,0-3,5	200
ЦТС-26	0,62	1750	7,6	160	330	400	10,4	21,4	-	1,0	2,0	-	-	-	-	350	3,0	80
ЦТС-26м	0,62	1750	7,6	160	330	-	10,4	21,4	-	-	2,0	-	-	-	-	350	3,0	80
ЦТС-28	0,45	1000	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	330	-	400
ЦТС-29	0,3	700	-	-	-	-	-	-	-	-	2,5	-	-	-	4,5	350	-	600
ЦТС-33	0,3	470	7,9	-	-	-	-	-	-	0,4	0,5	-	-	-	-	400	3,8	2100
ЦТС-35	0,45	1000	7,5	100	200	-	-	-	-	0,4	2,0	-	0,2	0,75	1	300	3,45	700
ЦТС-35 (ЦТ)	0,5	1150	7,7	120	220	-	-	-	-	0,4	2,0	-	-	-	-	300	3,35	650
ЦТС-35у	0,48	800	7,5	85	190	-	-	-	-	-	2,5	-	-	-	-	290	3,5	650
ЦТС-36	0,57	670	7,7	90	220	440	15,4	38,0	-	3,0	3,0	-	-	-	-	350	3,3	80
ЦТС-38	0,3	460	7,5	40	70	-	-	-	-	0,2	1,0	-	-	-	-	330	3,5	1700
ЦТС-39	0,38	720	7,5	60	100	-	-	-	-	0,25	1,0	-	-	-	-	290	3,5	1150
ЦТС-40	0,48	1350	7,5	80	150	-	-	-	-	0,4	1,0	-	-	-	-	240	3,45	600
ЦТС-40/60	0,3	600	-	27	83	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	410	-	70
ЦТС-60В	0,3	500	7,3	33	100	-	5,4	16,2	-	0,4	0,5	1,0	-	0,72	-	305	-	400
ЦТС-174	0,4	850	7,8	-	-	-	-	-	-	-	0,5	-	-	1,01	-	-	3,65	780
ЦТС-175	0,46	680	7,75	-	-	-	-	-	-	-	0,6	-	-	0,86	-	-	3,4	720
ЦТС-177	0,53	690	7,05	75	-	-	-	-	-	-	4,0	-	-	0,87	-	-	3,5-4,0	1100
ЦТС-191	0,5	880	7,8	96	-	-	-	-	-	-	0,8	-	-	0,81	-	330	3,33	1100
ЦТС-20	0,5	430	-	-	-	-	-	-	-	-	0,4	-	-	1,01	-	-	3,31	720



Матеріал	Коэф. електро механічного зв'язку, $K_p$	Відносна діелектр. проникл., $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$	Щільність, $\rho$ , $10^3 \text{кг/м}^3$								П'єзомодул, $10^{-12} \text{ Кл/Н}$								Чутливість в режимі прийому, $10^{-3} \text{ В·м/Н}$								Відносне відхилення частоти при температурі $-60...+85^\circ\text{C}$ , $\delta f/f$ , %	Тангенс кута діелектричних втрат, $\text{tg}\delta$ , $10^{-2}$		Водопоглинання, $W$ , %, не більше	Модуль Юнга, $Y_1^E$ , $10^{-11} \text{ Н/м}^2$	Електрична міцність, $E_{\text{дир}}$ , $10^6 \text{ В/м}$	Температура точки Кюрі, $T_K$ , $^\circ\text{C}$	Швидкість звуку, $v = 1$ , $10^3 \text{ м/с}$	Механічна добротність, $Q_M$																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																					
			$d_{31}$	$d_{33}$	$d_{15}$	$g_{31}$	$g_{33}$	$g_{15}$	$g_{12}$	$g_{13}$	$g_{24}$	$g_{25}$	$g_{32}$	$g_{34}$	$g_{35}$	$g_{46}$	$g_{47}$	$g_{58}$	$g_{59}$	$g_{60}$	$g_{61}$	$g_{62}$	$g_{63}$	$g_{64}$	$g_{65}$	$g_{66}$		$g_{67}$	$g_{68}$							$g_{69}$	$g_{70}$	$g_{71}$	$g_{72}$	$g_{73}$	$g_{74}$	$g_{75}$	$g_{76}$	$g_{77}$	$g_{78}$	$g_{79}$	$g_{80}$	$g_{81}$	$g_{82}$	$g_{83}$	$g_{84}$	$g_{85}$	$g_{86}$	$g_{87}$	$g_{88}$	$g_{89}$	$g_{90}$	$g_{91}$	$g_{92}$	$g_{93}$	$g_{94}$	$g_{95}$	$g_{96}$	$g_{97}$	$g_{98}$	$g_{99}$	$g_{100}$	$g_{101}$	$g_{102}$	$g_{103}$	$g_{104}$	$g_{105}$	$g_{106}$	$g_{107}$	$g_{108}$	$g_{109}$	$g_{110}$	$g_{111}$	$g_{112}$	$g_{113}$	$g_{114}$	$g_{115}$	$g_{116}$	$g_{117}$	$g_{118}$	$g_{119}$	$g_{120}$	$g_{121}$	$g_{122}$	$g_{123}$	$g_{124}$	$g_{125}$	$g_{126}$	$g_{127}$	$g_{128}$	$g_{129}$	$g_{130}$	$g_{131}$	$g_{132}$	$g_{133}$	$g_{134}$	$g_{135}$	$g_{136}$	$g_{137}$	$g_{138}$	$g_{139}$	$g_{140}$	$g_{141}$	$g_{142}$	$g_{143}$	$g_{144}$	$g_{145}$	$g_{146}$	$g_{147}$	$g_{148}$	$g_{149}$	$g_{150}$	$g_{151}$	$g_{152}$	$g_{153}$	$g_{154}$	$g_{155}$	$g_{156}$	$g_{157}$	$g_{158}$	$g_{159}$	$g_{160}$	$g_{161}$	$g_{162}$	$g_{163}$	$g_{164}$	$g_{165}$	$g_{166}$	$g_{167}$	$g_{168}$	$g_{169}$	$g_{170}$	$g_{171}$	$g_{172}$	$g_{173}$	$g_{174}$	$g_{175}$	$g_{176}$	$g_{177}$	$g_{178}$	$g_{179}$	$g_{180}$	$g_{181}$	$g_{182}$	$g_{183}$	$g_{184}$	$g_{185}$	$g_{186}$	$g_{187}$	$g_{188}$	$g_{189}$	$g_{190}$	$g_{191}$	$g_{192}$	$g_{193}$	$g_{194}$	$g_{195}$	$g_{196}$	$g_{197}$	$g_{198}$	$g_{199}$	$g_{200}$	$g_{201}$	$g_{202}$	$g_{203}$	$g_{204}$	$g_{205}$	$g_{206}$	$g_{207}$	$g_{208}$	$g_{209}$	$g_{210}$	$g_{211}$	$g_{212}$	$g_{213}$	$g_{214}$	$g_{215}$	$g_{216}$	$g_{217}$	$g_{218}$	$g_{219}$	$g_{220}$	$g_{221}$	$g_{222}$	$g_{223}$	$g_{224}$	$g_{225}$	$g_{226}$	$g_{227}$	$g_{228}$	$g_{229}$	$g_{230}$	$g_{231}$	$g_{232}$	$g_{233}$	$g_{234}$	$g_{235}$	$g_{236}$	$g_{237}$	$g_{238}$	$g_{239}$	$g_{240}$	$g_{241}$	$g_{242}$	$g_{243}$	$g_{244}$	$g_{245}$	$g_{246}$	$g_{247}$	$g_{248}$	$g_{249}$	$g_{250}$	$g_{251}$	$g_{252}$	$g_{253}$	$g_{254}$	$g_{255}$	$g_{256}$	$g_{257}$	$g_{258}$	$g_{259}$	$g_{260}$	$g_{261}$	$g_{262}$	$g_{263}$	$g_{264}$	$g_{265}$	$g_{266}$	$g_{267}$	$g_{268}$	$g_{269}$	$g_{270}$	$g_{271}$	$g_{272}$	$g_{273}$	$g_{274}$	$g_{275}$	$g_{276}$	$g_{277}$	$g_{278}$	$g_{279}$	$g_{280}$	$g_{281}$	$g_{282}$	$g_{283}$	$g_{284}$	$g_{285}$	$g_{286}$	$g_{287}$	$g_{288}$	$g_{289}$	$g_{290}$	$g_{291}$	$g_{292}$	$g_{293}$	$g_{294}$	$g_{295}$	$g_{296}$	$g_{297}$	$g_{298}$	$g_{299}$	$g_{300}$	$g_{301}$	$g_{302}$	$g_{303}$	$g_{304}$	$g_{305}$	$g_{306}$	$g_{307}$	$g_{308}$	$g_{309}$	$g_{310}$	$g_{311}$	$g_{312}$	$g_{313}$	$g_{314}$	$g_{315}$	$g_{316}$	$g_{317}$	$g_{318}$	$g_{319}$	$g_{320}$	$g_{321}$	$g_{322}$	$g_{323}$	$g_{324}$	$g_{325}$	$g_{326}$	$g_{327}$	$g_{328}$	$g_{329}$	$g_{330}$	$g_{331}$	$g_{332}$	$g_{333}$	$g_{334}$	$g_{335}$	$g_{336}$	$g_{337}$	$g_{338}$	$g_{339}$	$g_{340}$	$g_{341}$	$g_{342}$	$g_{343}$	$g_{344}$	$g_{345}$	$g_{346}$	$g_{347}$	$g_{348}$	$g_{349}$	$g_{350}$	$g_{351}$	$g_{352}$	$g_{353}$	$g_{354}$	$g_{355}$	$g_{356}$	$g_{357}$	$g_{358}$	$g_{359}$	$g_{360}$	$g_{361}$	$g_{362}$	$g_{363}$	$g_{364}$	$g_{365}$	$g_{366}$	$g_{367}$	$g_{368}$	$g_{369}$	$g_{370}$	$g_{371}$	$g_{372}$	$g_{373}$	$g_{374}$	$g_{375}$	$g_{376}$	$g_{377}$	$g_{378}$	$g_{379}$	$g_{380}$	$g_{381}$	$g_{382}$	$g_{383}$	$g_{384}$	$g_{385}$	$g_{386}$	$g_{387}$	$g_{388}$	$g_{389}$	$g_{390}$	$g_{391}$	$g_{392}$	$g_{393}$	$g_{394}$	$g_{395}$	$g_{396}$	$g_{397}$	$g_{398}$	$g_{399}$	$g_{400}$	$g_{401}$	$g_{402}$	$g_{403}$	$g_{404}$	$g_{405}$	$g_{406}$	$g_{407}$	$g_{408}$	$g_{409}$	$g_{410}$	$g_{411}$	$g_{412}$	$g_{413}$	$g_{414}$	$g_{415}$	$g_{416}$	$g_{417}$	$g_{418}$	$g_{419}$	$g_{420}$	$g_{421}$	$g_{422}$	$g_{423}$	$g_{424}$	$g_{425}$	$g_{426}$	$g_{427}$	$g_{428}$	$g_{429}$	$g_{430}$	$g_{431}$	$g_{432}$	$g_{433}$	$g_{434}$	$g_{435}$	$g_{436}$	$g_{437}$	$g_{438}$	$g_{439}$	$g_{440}$	$g_{441}$	$g_{442}$	$g_{443}$	$g_{444}$	$g_{445}$	$g_{446}$	$g_{447}$	$g_{448}$	$g_{449}$	$g_{450}$	$g_{451}$	$g_{452}$	$g_{453}$	$g_{454}$	$g_{455}$	$g_{456}$	$g_{457}$	$g_{458}$	$g_{459}$	$g_{460}$	$g_{461}$	$g_{462}$	$g_{463}$	$g_{464}$	$g_{465}$	$g_{466}$	$g_{467}$	$g_{468}$	$g_{469}$	$g_{470}$	$g_{471}$	$g_{472}$	$g_{473}$	$g_{474}$	$g_{475}$	$g_{476}$	$g_{477}$	$g_{478}$	$g_{479}$	$g_{480}$	$g_{481}$	$g_{482}$	$g_{483}$	$g_{484}$	$g_{485}$	$g_{486}$	$g_{487}$	$g_{488}$	$g_{489}$	$g_{490}$	$g_{491}$	$g_{492}$	$g_{493}$	$g_{494}$	$g_{495}$	$g_{496}$	$g_{497}$	$g_{498}$	$g_{499}$	$g_{500}$	$g_{501}$	$g_{502}$	$g_{503}$	$g_{504}$	$g_{505}$	$g_{506}$	$g_{507}$	$g_{508}$	$g_{509}$	$g_{510}$	$g_{511}$	$g_{512}$	$g_{513}$	$g_{514}$	$g_{515}$	$g_{516}$	$g_{517}$	$g_{518}$	$g_{519}$	$g_{520}$	$g_{521}$	$g_{522}$	$g_{523}$	$g_{524}$	$g_{525}$	$g_{526}$	$g_{527}$	$g_{528}$	$g_{529}$	$g_{530}$	$g_{531}$	$g_{532}$	$g_{533}$	$g_{534}$	$g_{535}$	$g_{536}$	$g_{537}$	$g_{538}$	$g_{539}$	$g_{540}$	$g_{541}$	$g_{542}$	$g_{543}$	$g_{544}$	$g_{545}$	$g_{546}$	$g_{547}$	$g_{548}$	$g_{549}$	$g_{550}$	$g_{551}$	$g_{552}$	$g_{553}$	$g_{554}$	$g_{555}$	$g_{556}$	$g_{557}$	$g_{558}$	$g_{559}$	$g_{560}$	$g_{561}$	$g_{562}$	$g_{563}$	$g_{564}$	$g_{565}$	$g_{566}$	$g_{567}$	$g_{568}$	$g_{569}$	$g_{570}$	$g_{571}$	$g_{572}$	$g_{573}$	$g_{574}$	$g_{575}$	$g_{576}$	$g_{577}$	$g_{578}$	$g_{579}$	$g_{580}$	$g_{581}$	$g_{582}$	$g_{583}$	$g_{584}$	$g_{585}$	$g_{586}$	$g_{587}$	$g_{588}$	$g_{589}$	$g_{590}$	$g_{591}$	$g_{592}$	$g_{593}$	$g_{594}$	$g_{595}$	$g_{596}$	$g_{597}$	$g_{598}$	$g_{599}$	$g_{600}$	$g_{601}$	$g_{602}$	$g_{603}$	$g_{604}$	$g_{605}$	$g_{606}$	$g_{607}$	$g_{608}$	$g_{609}$	$g_{610}$	$g_{611}$	$g_{612}$	$g_{613}$	$g_{614}$	$g_{615}$	$g_{616}$	$g_{617}$	$g_{618}$	$g_{619}$	$g_{620}$	$g_{621}$	$g_{622}$	$g_{623}$	$g_{624}$	$g_{625}$	$g_{626}$	$g_{627}$	$g_{628}$	$g_{629}$	$g_{630}$	$g_{631}$	$g_{632}$	$g_{633}$	$g_{634}$	$g_{635}$	$g_{636}$	$g_{637}$	$g_{638}$	$g_{639}$	$g_{640}$	$g_{641}$	$g_{642}$	$g_{643}$	$g_{644}$	$g_{645}$	$g_{646}$	$g_{647}$	$g_{648}$	$g_{649}$	$g_{650}$	$g_{651}$	$g_{652}$	$g_{653}$	$g_{654}$	$g_{655}$	$g_{656}$	$g_{657}$	$g_{658}$	$g_{659}$	$g_{660}$	$g_{661}$	$g_{662}$	$g_{663}$	$g_{664}$	$g_{665}$	$g_{666}$	$g_{667}$	$g_{668}$	$g_{669}$	$g_{670}$	$g_{671}$	$g_{672}$	$g_{673}$	$g_{674}$	$g_{675}$	$g_{676}$	$g_{677}$	$g_{678}$	$g_{679}$	$g_{680}$	$g_{681}$	$g_{682}$	$g_{683}$	$g_{684}$	$g_{685}$	$g_{686}$	$g_{687}$	$g_{688}$	$g_{689}$	$g_{690}$	$g_{691}$	$g_{692}$	$g_{693}$	$g_{694}$	$g_{695}$	$g_{696}$	$g_{697}$	$g_{698}$	$g_{699}$	$g_{700}$	$g_{701}$	$g_{702}$	$g_{703}$	$g_{704}$	$g_{705}$	$g_{706}$	$g_{707}$	$g_{708}$	$g_{709}$	$g_{710}$	$g_{711}$	$g_{712}$	$g_{713}$	$g_{714}$	$g_{715}$	$g_{716}$	$g_{717}$	$g_{718}$	$g_{719}$	$g_{720}$	$g_{721}$	$g_{722}$	$g_{723}$	$g_{724}$	$g_{725}$	$g_{726}$	$g_{727}$	$g_{728}$	$g_{729}$	$g_{730}$	$g_{731}$	$g_{732}$	$g_{733}$	$g_{734}$	$g_{735}$	$g_{736}$	$g_{737}$	$g_{738}$	$g_{739}$	$g_{740}$	$g_{741}$	$g_{742}$	$g_{743}$	$g_{744}$	$g_{745}$

### ***П'єзоматеріали виробництва США***

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
PZT-2	0,47	990	7,6	60	152	-	15,1	-	-	1,5	0,5	-	-	0,86	0,8	370	3,36	680
PZT-4	0,58	1300	7,5	123	389	-	10,7	25,0	-	-	0,4	1,0	-	0,8	-	328	4,6	500
PZT-4A	0,58	1300	7,5	123	289	-	-	-	-	4,8	-	-	-	-	-	328	-	500
PZT-5A	0,6	1700	7,75	171	374	584	11,4	24,8	38,2	<0,2	2,0	61,0	-	-	-	365	4,3	75
PZT-5H	0,65	3400	7,5	274	593	-	9,1	19,7	-	9,0	2,0	-	-	0,6	0,6	193	2,85	65
PZT-6A	0,42	1050	7,45	80	189	-	-	-	-	0,2	2,0	-	-	0,94	0,94	335	3,54	450
PZT-6B	0,25	460	7,55	27	71	-	-	-	-	0,2	0,9	-	-	1,11	1,11	350	3,89	1300
PZT-7A	0,51	425	7,6	60	150	-	15,9	-	-	2,9	1,7	-	-	0,93	0,93	350	3,5	600
PZT-8	0,5	1000	7,6	93	218	-	10,5	24,8	-	-	0,4	-	-	0,9	0,9	300	3,39	1000

### ***П'єзоматеріали виробництва Франції***

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
Тібалит-12	0,31	1600	5,5	75	180	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	110	-	300
Тібалит-19	0,24	550	5,2	30	90	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	130	-	1000

### ***П'єзоматеріали виробництва Великобританії***

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
BT	0,35	1900	5,72	79	91	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	120	-	-
BZ	0,28	1400	5,44	60	150	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	105	-	200
BPC	0,22	600	5,3	35	90	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	160	-	350
LZ4A	0,55	1200	7,6	130	300	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	320	-	500
LZ5A	0,54	1500	7,5	140	320	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	350	-	75
PBN30	0,24	900	5,9	40	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	340	-	350
PBN40	0,38	1500	5,9	90	220	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	260	-	250
SCN20	0,3	2000	4,3	80	200	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	240	-	-
SCN25	0,26	2000	4,4	60	150	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	200	-	-

### ***П'єзоматеріали виробництва Японії***

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
P-5B	0,62	1600	-	7,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	240	3,2	200
P-6A	0,4	1300	-	7,4	80	187	-	-	-	-	-	-	-	-	-	280	3,8	500
P-6B	0,26	550	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	370	4,0	1200

### ***П'єзоматеріали виробництва Німеччини***

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
PXE-1	0,28	900	5,7	34	85	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	130	-	1000
PXE-2	0,47	510	7,8	67	169	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	>350	-	>500
PXE-3	0,5	1200	7,55	104	233	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	>320	-	>500
PXE-4	0,55	1500	7,65	141	265	-	10,6	20,0	-	-	0,58	-	-	-	0,77	>300	-	500
PXE-5	0,62	1750	7,6	178	365	515	11,5	23,6	32,4	-	2,0	-	-	-	0,65	285	-	80
PXE-41	-	1200	-	-	-	-	-	-	-	-	0,2-1	-	-	-	-	315	2,0	1000
PXE-42	-	1300	-	-	-	-	-	-	-	-	0,2-1	-	-	-	-	325	2,0	750

**Електрооптичні матеріали.** Електрооптичні матеріали використовують для виготовлення светомодуліруючих активних елементів, в тому числі захисних, пристроїв і цифрових індикаторів. У цю групу входять матеріали ЦТСЛ-А, ЦТСЛ-Б і ЦТСЛ-В. Елементи з матеріалу ЦТСЛ-А із залишковою поляризацією (заполяризованние) використовуються в режимі лінійного ЕО-ефекту (ефект Поккельса). Вони характеризуються також рекордно високими п'єзоелектричними і піроелектричними параметрами. Елементи з ЦТСЛ-Б і ЦТСЛ-В використовуються в світломоделюючих пристроях, що працюють в режимі квадратичного ЕО-ефекту (ефект Керра) в різних температурних інтервалах. Розроблені технології виготовлення електрооптичних п'єзо- і сегнетокераміки забезпечують отримання практично безпористою кераміки та ЕО-пластин з апертурою більш 3000 мм<sup>2</sup> і світлопропусканням в діапазоні 0,5–8 мкм понад 98 % від теоретичного.

Основні характеристики деяких з описаних п'єзокерамічних матеріалів також представлені в таблиці 6.1 .

Додаткову інформацію про п'єзокерамічних матеріалах і формули для розрахунку характеристик п'єзокерамічних матеріалів можна знайти на сайтах ВАТ «Елпа» (Зеленоград, Росія) – [www.elpapiezo.ru](http://www.elpapiezo.ru) и ОАО «Аврора» (Волгоград, Росія) – [avrora.vlink.ru](http://avrora.vlink.ru). і др.

**П'єзоелектричні плівки.** У 1969 році Х.Каваї [[fos.ru/fisika/12339.html](http://fos.ru/fisika/12339.html)] виявив місцями п'єзоелектричний ефект в полівініленденфторидних (ПВДФ, PVDF) плівках, а в 1975 році компанія Pioneer, Ltd випустила перші гучномовці та навушники, реалізовані на основі ПВДФ. ПВДФ – це напівкристалічного полімер, ступінь кристалізації якого становить 50 %. Подібно іншим напівкристалічного полімерам ПВДФ являє собою шарову структуру з аморфними зонами. Його хімічна формула складається з повторюваних ланок  $\text{CF}_2\text{--CH}_2$ .

Молекулярний вага ПВДФ дорівнює близько  $10^5$ , що відповідає близько 2000 повторюваних ланок. Плівка є практично прозорою у видимому і ближньому ІЧ (інфрачервоному) діапазонах і поглинає випромінювання далекої ІЧ області електромагнітного спектру. Її щільність дорівнює близько 1780 кг/м<sup>3</sup>. ПВДФ є механічно міцним і гнучким матеріалом. Для застосування в п'єзодатчик цю плівку зазвичай витягають в одному або відразу двох напрямках так, щоб її розміри збільшилися в кілька разів. Коефіцієнти пружності (такі як

модуль Юнга) визначаються величиною розтягування. Наприклад, якщо плівка була розтягнута при температурі 140 °С до співвідношення 4 : 1, її модуль Юнга дорівнює 2,1 ГПа, а якщо до співвідношення 6,8 : 1, модуль становить 4,1 ГПа. Питомий опір плівки залежить від величини її відносного подовження. Наприклад, при невеликому подовженні питомий опір дорівнює  $6,3 \cdot 10^{15}$  Ом · см, у той час як при ступені розтягування 7:1, воно становить  $2 \cdot 10^{16}$  Ом · см.

Хоча п'єзоелектричні константи плівки з PVDF не такі високі, як у деяких інших п'єзоматеріалів, наприклад, у  $\text{BaTiO}_3$  і ЦТС, вони мають унікальну властивість зберігати поляризацію навіть при впливі на них дуже сильних змінних електричних полів. Це означає, що, незважаючи на те, що значення  $d_{31}$  плівки з ПВДФ майже в 10 разів менше, ніж у ЦТС, її максимальна деформація може бути на порядок більше, ніж у того ж ЦТС оскільки для ПВДФ гранично допустима величина електричного поля в 100 разів перевищує аналогічну характеристику для ЦТС. До того ж плівки з ПВДФ володіють дуже хорошою тимчасовою стабільністю: при зберіганні при температурі 60 °С вони втрачають за шість місяців тільки близько 1–2 % чутливості.

Іншою перевагою п'єзопленок над п'єзокерамікою є їх низький акустичний імпеданс, який за значенням близький до води, людським тканинам та іншим органічним матеріалам. Наприклад, акустичний імпеданс п'єзопленки відрізняється від імпедансу води тільки в 2,6 рази, в той час як для п'єзокераміки він, як правило, в 11 разів більше. Близькі значення імпедансів дозволяють здійснювати більш ефективну передачу акустичних сигналів у воді і тканинах.

П'єзоелектричні плівки володіють наступними унікальними властивостями:

- широким частотним діапазоном: 0,001– $10^9$  Гц;
- великим динамічним діапазоном від мкТорр до Мбар;
- низьким акустичним імпедансом, близьким до води, людським тканинам і клейових складів;
- високою пружною податливістю;
- високим вихідним напругою: в 10 разів вище, ніж у п'єзокераміки при однакових прикладених силах;
- високою електричною міцністю діелектрика: витримують поля до 75 В/мкм, при яких більшість п'єзокерамічних матеріалів втрачають поляризацію;

– високою механічною міцністю і ударостійкістю:  $10^9$ – $10^{10}$  меж міцності;

– високою стабільністю: стійкістю до вологості (вологопоглинання менше 0,02 %), більшості хімічних реактивів, окиснювачам, потужному ультрафіолетового (УФ) і ядерного випромінювання;

– з них можна отримувати структури довільної форми;

– їх можна з'єднувати звичайними клеями.

У таблиці 6.2 наведені основні властивості п'єзоелектричних плівок.

Таблиця 6.2.

### Основні властивості п'єзоелектричних плівок

Позначення	Параметри	ПВДФ	Сополімер	Одиниці вимірювання
$t$	Товщина	9, 28, 52, 110	<1–1200	мкм
$d_{31}$	П'єзоелектричні модулі	23	11	$10^{-12} \frac{\text{м} / \text{м}}{\text{В} / \text{м}}$ або $\frac{\text{Кл} / \text{м}^2}{\text{Н} / \text{м}^2}$
$d_{33}$		–33	–38	
$g_{31}$	П'єзоелектричні коефіцієнти напруги	216	162	$10^{-3} \frac{\text{В} / \text{м}}{\text{Н} / \text{м}^2}$ або $\frac{\text{м} / \text{м}}{\text{Кл} / \text{м}^2}$
$g_{33}$		–330	–542	
$K_{31}$	Електромеханічні коефіцієнти зв'язу	12%	20%	
$K_{11}$		14%	25–29%	
$C$	Ємність	380 при 28 мкм	68 при 100 мкм	пФ/см <sup>2</sup> при 1 кГц
$Y$	Модуль Юнга	2–4	3–5	$10^9 \text{ Н} / \text{м}^2$
$V_0$	Швидкість звуку	відносне подовження	1,5	$10^3 \text{ м} / \text{с}$
		товщина	2,2	
$P$	Піроелектричний коефіцієнт	30	40	$10^{-6} \text{ Кл} / (\text{м}^2 \cdot ^\circ\text{К})$
$\epsilon$	Діелектрична проникливість	106–113	65–75	$10^{-12} \text{ Ф} / \text{м}$
$\epsilon / \epsilon_0$	Відносна діелектрична проникність	12–13	7–8	

Продовження Таблиці 6.2

$\rho_m$	щільність маси	1,78	1,82	$10^3$ кг/м
$\rho_0$	Об'ємний питомий опір	$>10^{13}$	$>10^{14}$	Ом·м
$R$	Питомий опір металізованої поверхні	$<3,0$	$<3,0$	Ом/площа для NiAl
$R$		0,1	0,1	Ом/площа для Ag барвників
$\tan\delta_e$	Тангенс кута втрат	0,02	0,015	1 кГц
	межа плинності	45–55	20–30	$10^6$ Н/м <sup>2</sup> (вісьовий розтяг)
	температурний діапазон	–40...100 (80)	–40...145 (115)	°C
	вологопоглинання	$<0,02$	$<0,02$	% H <sub>2</sub> O
$\epsilon$	Максимальна робоча напруга	750 (30)	750 (30)	В/мІл (В/мкм), постійна напруга, 25°C
	напруга пробою	2000(80)	2000(80)	В/мІл (В/мкм), постійна напруга, 25°C

Як і інші фероелектричні (п'єзоелектричні) матеріали ПВДФ також володіє піроелектричними властивостями, тобто на його поверхні утворюється електричний сигнал при зміні температури. Плівки з ПВДФ сильно поглинають ІК промені в діапазоні довжин хвиль 7–20 мкм. Цей діапазон відповідає спектру довжин хвиль, випромінюваних людським тілом. Однак, незважаючи на те, що самі плівки з ПВДФ можуть поглинати теплове випромінювання, в піроелектричних датчиках вони розташовуються між двома тонкими електродами, які іноді досить сильно відображають хвилі цікавить діапазону. У таких випадках електрод, розташований ближче до джерела теплових випромінювань, або покривають теплопоглинальний шаром, або виготовляють з ніхрому (сплаву, що володіє високим поглинанням). На основі плівок з ПВДФ реалізують датчики переміщення людей, а також піроелектричні датчики для більш складних пристроїв, таких як відеокамери для нічного спостереження й лазерні копіювальні прилади. Не так давно була представлена ІК матриця на основі ПВДФ плівки, що дозволяє ідентифікувати відбитки пальців, що використовує піроефект, властивий полімерам. Нові сополімери ПВДФ, розроблені в останні роки, знайшли широке застосування в п'єзоелектричних полімерних датчиках. Такі сополімери використовуються при більш високих температурах (135 °C), і з них можна

отримувати нові форми датчиків: циліндричні і напівсферичні. З них можна виготовляти сенсори, товщина яких перевищує граничні значення для пристроїв на основі ПВДФ плівок: наприклад, кремнієві датчики з ультратовстим (200 А) покриттям і гідролокатори з циліндром, товщина стінок якого перевищує 1200 мкм. П'єзоелектричні кабелі також реалізують з сополімерів

На відміну від п'єзокерамічних перетворювачів датчики на основі п'єзоелектричних плівок мають більш широкі динамічним і частотним діапазонами. Широка смуга частот (практично від 0 до 2 ГГц) і низька добротність можуть бути пояснені м'якістю, притаманною полімерам. Такі датчики знайшли широке застосування в ультразвукової техніки, що працює на частотах до 50 кГц. При використанні в ультразвукових передавачах (частота більше 500 кГц) частота п'єзодатчиків визначається коефіцієнтом  $d_{33}$ . Максимальний коефіцієнт передачі досягається на частоті резонансу по товщині. Основний поуволновий резонанс плівкового п'єзоелектричного сенсора товщиною 28 мкм настає на частоті близько 40 МГц. Частота резонансу завжди залежить від товщини плівки: вона змінюється від одиниць МГц для товстих плівок ( $\approx 1000$  мкм) до  $> 100$  МГц для тонких плівок (біля мкм).

Датчики на п'єзоелектричних плівках мають і ряд недоліків. Вони володіють досить слабким електромеханічним коефіцієнтом зв'язку в порівнянні з п'єзокерамічними сенсорами, особливо на частоті резонансу і на низьких частотах. Плівки з сополімерів можуть використовуватися і зберігатися при температурах, що не перевищують 135 °С, а ПВДФ плівки рекомендується використовувати при температурах до 100 °С. Як тільки на плівку нанесені електроди, отриманий сенсор стає чутливим до електромагнітного випромінювання. Для захисту пристроїв від високочастотних електромагнітних перешкод і від радіочастотних шумів необхідно застосовувати методи екранування. З таблиці 6.2 видно, що п'єзоелектричні плівки мають низькою щільністю, хорошою чутливістю і механічною міцністю. Пружна деформація п'єзоплівки в 10 разів перевищує аналогічну характеристику кераміки. П'єзо-електричні полімери можуть безпосередньо прикріплюватися до тонкоплівкових структурам, не заважаючи їх механічного переміщення. П'єзоплівки застосовуються в датчиках деформації, які мають високу чутливість в широкому частотному діапазоні. Низький акустичний імпеданс полімерів дозволяє виготовляти перетворювачі, ефективно передають енергію в широкій смузі частот повітря та іншим газам.

У мініатюрних напівпровідникових датчиках п'єзо-електричний ефект є основним засобом перетворення механічної деформації в електричні сигнали і навпаки. Однак цей ефект застосуємо для перетворення змінних входних сигналів і не годиться для стаціонарних і повільно мінливих зовнішніх впливів.

Оскільки кремній сам по собі не має п'єзоелектричні властивості, йому можна їх додати за допомогою нанесення кристалічних шарів п'єзоматеріалів. Для цієї мети найчастіше використовуються такі матеріали: оксид цинку ( $\text{ZnO}$ ), нітрид алюмінію ( $\text{AlN}$ ) і ЦТС ( $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ ). Для побудови звичайних п'єзоелектричних датчиків, в основному, застосовуються ті ж матеріали.

Оксид цинку володіє не тільки п'єзоелектричними властивостями, він також є піроелектриком. Він часто використовується для побудови ультразвукових акустичних датчиків, пристроїв на поверхневих акустичних хвилях (ПАР), мікро-ваг і т.д. Основною перевагою оксиду цинку є простота хімічного травлення.  $\text{ZnO}$  часто наноситься на кремній методом напилення.

Нітрид алюмінію вважається відмінним п'єзоелектричним матеріалом, завдяки високій акустичній провідності і стійкості до вологості і високій температурі. Його п'єзоелектричний коефіцієнт трохи нижче, ніж в оксиду цинку, але вище, ніж у інших тонкоплівкових п'єзоматеріалів, за винятком кераміки. Акустичні властивості нітриду алюмінію дозволяють використовувати його в гігагерцовий частотному діапазоні. Тонкі плівки з  $\text{AlN}$  зазвичай виготовляються за технологією хімічного осадження з газової фази або методом реактивної епітаксії. Недолік цих способів – висока температура нагріву підкладки (до  $1300^\circ\text{C}$ ).

Тонкі плівки з ЦТС володіють великим п'єзоелектричним модулем, ніж  $\text{AlN}$  і  $\text{ZnO}$ , що робить їх перспективними для використання в детекторах теплового випромінювання. Для формування шарів з ЦТС існує велика кількість методів, серед яких можна назвати електропроменеу розпорошення, радіочастотне напилення, іонне осадження, епітаксiale вирошування, магнетронне напилення, лазерне розпорошення і золь-гелева технологія.



## ЛІТЕРАТУРА

1. Некрасов М.М., Лавриненко В.В. Пьезоника – новое направление микроэлектроники. Электронная техника. Материалы. Неорганические диэлектрики. Вып. 2, 1971, – С. 44–51.
2. Федотов Я.А., Шука А.А. Альтернативы развития микроэлектроники // Микро- электроника и полупроводниковые приборы: Сб. статей – М.: Радио и связь, – 1989. – С. 22–21.
3. Васенков А.А., Федотов Я.А. Функциональная электроника. Основные направления работы // Электронная промышленность. – 1983. – С. 3–5.
4. Барфут Дж., Тейлор Дж. Полярные диэлектрики и их применение. – М.: Мир, 1981. – 526 с.
5. Самофалов К.Г. Диэлектрическая и комбинированная элементная база в функциональной электронике и вычислительной технике. В кн. "Диэлектрическая элементная база и ее применения". – Киев: Техника, 1984. – С. 3–15.
6. Лайнс М., Гласе А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы – М.: Мир, – 1981.
7. Рез И.С., Поплавко Ю.М. Диэлектрики Основные свойства и применение в электронике – М.: Радио и связь, – 1989.
8. Косоротов В.Ф., Кременчугский Л.С., Самойлов В.Б., Щедрина Л.В. Пироэлектрический эффект и его практические применения. – Киев: Наукова думка, – 1989, – 324 с.
9. Mueffellmam W., Iwasa S. Laser Focus World. 1989 – V. 25, N 8. – P. 109.
10. Kanduser A., Kosec M., Levstic A. and Lavrencic B.B., "P<sup>A</sup>GesOn Ceramic Pyroelectric Detector," Proc, 7<sup>th</sup> Int. Symp. Appl. Ferroelectrics. IEEE.1990. P. 383–386.
11. Fazan P.O. Trends in the Development of ULSI DRAM Capacitors. – Integrated Ferroelectrics, 1994. V. 4.
12. EETimes Home, 3/6/98.
13. Polla D.L. Ferroelectric Thin Films in Microelectronic Applications- MRS Bulletin, 1996.
14. Валеев А., Воротилов К. Сегнетоэлектрические пленки. Возможность интеграции с технологией ИС. Электроника – М, 1998, № 3–4. С. 75–78.

15. *Shorrock N.M. and I.M. Edwards* "Dising and Performance of Thermal Imaging Arrays". Proc. "7 Int. Symp. Appl. Ferroelectrics, IEEE. 1990. P. 58–62.
16. *Lines M.E. and A.M. Glass*, Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials. Clarendon Press, Oxford, – 1977. – P. 561–578.
17. *Hardin R.W.* "First Automobile with IR Imaging Hits the Road in 2000" OE Reports, N 184, April, 1999P. 1-4.
18. *Афанасьев В.П., Крамар Г.П., Соснин А.В.* Приемники излучения на основе структуры сегнетоэлектрик-полупроводник. – К.: ИФ АН УССР, 1991. – 49с.
19. *Jando S.* Picur Device. Pat. USA 3.202.824, 24.07.1965.
20. *Гавриленко Н.В., Завадский В.А., Соснин А.В.* и др. Преобразователь оптического сигнала – Авторское свидетельство СССР, – № 782645, 15.06.1979.
21. *Полупроводниковые фотоприемники: Ультрафиолетовый видимый и ближний ИК-диапазон спектра.* Под ред. Стафеева В.И. – М.: Сов. радио, 1978. – 184 с.
22. *Мэзон У.* Физическая акустика. Пер. с англ. – М.: Мир, 1966. – Т. 1,4. – 592 с.
23. *Бондарь Н.Г.* Нелинейные колебания, возбуждаемые импульсами. – К.: ВШ. 1978. – 213 с.
24. *Соснин А.В.* Функциональные возможности фотоприемных устройств на основе структуры сегнетоэлектрик-полупроводник. – Технология приборостроения, 2, 1998, С. 4–12.
25. *Куссуль М.Э., Ключко С.Ф., Якименко Ю.И.* Особенности работы резонансных пьезоэлектрических преобразователей внешнего воздействия. // Диэлектрики и полупроводники: Респ. межвед. науч. тех. сб. – 1988. – № 33. – С. 44–48.
26. *Малов В.В.* Пьезорезонансные датчики. – М.: Энергоатом-издат, 1989. – 272 с.
27. *Свечников С.В., Смвж А.К., Каганович Э.Б.* Фотопотенциометры и функциональные фоторезисторы – М.: Сов. радио, – 1978.
28. *Функциональные возможности структуры сегнетоэлектрик-полупроводник. Аналитический обзор за 1970–1985 гг.* / Афанасьев В.П., Кротов В.А., Соснин А.В. – М.: ЦНИИИиТЭИ, 1986.

29. *Ерофеев А.А.* Пьезокерамические запоминающие устройства // Микроэлектроника и полупроводниковые приборы: Сб. статей. – М.: Радио и связь, 1989. – С. 66–74.
30. *Айверсен У.Р.* Сегнетоэлектрические ЗУПВ – серьезный конкурент традиционных приборов памяти. // Электроника, 1988. – № 3. – С. 5–6.
31. *Интерактивные сегнетоэлектрические устройства* / Валеев А.С., Дягилев Б.Н., Львович А.А. и др. // Электронная промышленность. – 1994. А.А. № 6. А.А. – С. 75–79.
32. *Сихарулидзе Д.Г., Чилая Г.С.* Преобразователи изображений типа МДП – электрооптический материал. – М.: Радио и связь, – 1986.
33. *Томашпольский Ю.Я.* Пленочные сегнетоэлектрики – М.: Радио и связь, 1986.
34. *Пространственные модуляторы света* / А.А.Васильев и др. – М.: Радио и связь, 1987.
35. *Wang W.C.* Signal generation via nonlinear interaction of oppositely directed sonic waves in piezoelectric semiconductor. Appl Phys. Lett. – 1971 – V.8. – N 8, – P. 337–338.
36. *Нелинейные акустоэлектронные устройства и их применение.* Под ред. Бандаренко В.С. – М.: Радио и связь, – 1985.
37. *Завадский В.А., Згурский А.В., Голубенко А.В.* // В кн. «Диэлектрическая элементная база и ее применение». – Киев: Техника, 1984. – С. 64–74.
38. *Заика Ю.П.* Функциональные устройства вычислительной техники на основе нерезонансных пьезотрансформаторов. В кн. «Диэлектрическая элементная база и ее применение». – Киев: 1994. – С. 66–75.
39. *Яффе Б., Кук У., Яффе Г.* Пьезоэлектрическая керамика. – М.: Мир, 1974. – 288 с.
40. *Соснин А.В.* Технологические и конструктивные особенности структур сегнетоэлектрик-полупроводник. // Технология приборостроения, 1, 1999. С. 5–10.
41. *Вербицкая Т.Н., Провоторова Е.В., Раевская Э.Б.* Исследование изменения диэлектрической проницаемости и доменной структуры сегнетокерамики во времени // Изв. АН СССР, сер. Физ. – 1969. – т.33, № 7. -С.1172-1175.

42. *Taylor G.W.* Electrical properties of niobium-doped ferroelectric Pb(Zr,Sn,Ti)O<sub>3</sub> ceramics // J.Appl.Phys.- 1967. – V. 38, N 12. – P. 4497–4506.
43. *Воронов В.В.* и др. Фотоэлектрические и фоторефрактивные свойства кристаллов ниобата бария-стронция, легированных церием. // Кв. электроника, 1979. – Т. 6. – № 9. – С.1993–1999.
44. *Фринцберг В.Я.* О методике исследования поляризации сегнетоэлектриков в переменных электрических полях // Методика исследования поликристаллических сегнетоэлектриков: Сб. статей. – Рига, 1970. – С. 5–42.
45. *Шур В.Я.*, Груверман А.Л., Коровина М.В. Пространственное распределение внутреннего поля в германате свинца с различными типами доменной структуры // ФТТ – 1988. Т. 30, вып.1. С. 299–302.
46. *Фотоэлектрические* и фоторефрактивные свойства кристаллов ниобата бария-стронция, легированных церием / Воронов В.В., Гуланян Э.Х., Дорош И.Р. и др. // Квантовая электроника – 1979. – Т. 6, № 9. – С. 1993–1999.
47. *Кузьминов Ю.С.* Сегнетоэлектрические кристаллы для управления лазерным излучением. – М.: Наука, 1982. – 400 с.
48. *Шур В.Л.*, Летучев В.В., Попов Ю.А. Экранирование спонтанной поляризации в германате свинца // ФТТ. – 1982 – Т. 24, вып. 9. – С. 2854–2855.
49. *Джагунов Р.Г.*, Ерофеев А.А. Пьезокерамические элементы в приборостроении и автоматике. – М.: Машиностроение Ленингр. отд., 1986. – 256 с.
50. *Фесенко Е.Г.* Семейство перовскита и сегнетоэлектричество. – М.: Атомиздат, 1972. – 248 с.
51. *Глозман.* Пьезокерамика – М.: Энергия, 1972 – 288 с.
52. *Lijima K.*, Ueda L, Kugimiya K. Preparation and properties of lead zirconate-titanate thin films. // Jap. J. Appl. Phys. – 1991. – V. 30. – P. 2149–2154.
53. *Вапра П.*, Закар Ч., Киш Г. Запись бинарных сигналов во внешнем голографическом запоминающем устройстве с помощью управляемого одномерного транспаранта на основе ЦТСЛ-керамики. – Квант, электроника, 1980. – Т. 7, – № 12, 02568–2573.

54. *Taylor G.W.* Ferroelectric display- past, present and future. // *Ferroelectrics*. 1983 – V. 49. – P. 17.
55. *Свечников С.В.* Функциональная электроника, ее структура и задание. Вестник АН УССР – 1987 – № 9, С. 23–27.
56. *Окадзака К.* Технология керамических диэлектриков: Пер.с яп. – М.: Энергия, 1976. – 836 с.
57. *Соснин А.В.* Технологические аспекты формирования структур сегнетоэлектрик-полупроводник. Технология приборостроения, 1, 2000. – С. 3–11.
58. *Таланчук П.М., Голубков С.П., Маслов В.П. и др.* Лазеры в контрольно-измерительной технике. – Киев: Техника, – 1992. – 367 с.
59. *Шейнкман М.К., Шик А.Я.* Долговременная релаксация и остаточная проводимость в полупроводниках // *ФТП*. – 1976. – Т. 10. Вып. 2. – С. 209–233.
60. *Шик А.Я.* К теории остаточной проводимости в неоднородных полупроводниках // *ФТП*. – 1977. – Т. 11, Вып. 4. – С. 777–779.
61. *Применение структур сегнетоэлектрик-полупроводник в устройствах электроники* Аналитический обзор за 1980–1990 г. / *Афанасьев В.П., Крамар Г.П., Соснин А.В., Минина Е.В. и др.* – М.: НТЦ «Информтехника», 1991. – 90 с.
62. *Минина Е.В.* Электрические и фотоэлектрические свойства МДП-структур с активными диэлектриками Дис. канд. физ.-мат. наук. – Л.: ЛЭТИ, – 1989.
63. *Афанасьев В.П., Минина Е.В., Пасынков В.В.* Интерпретация свойств структур металл сегнетоэлектрик-полупроводник на основе различных модельных представлений // *Сб. науч. тр. Ленингр. Электротех. Ин-т им. В.И. Ленина*. – Л.: 1991. – Вып. 433. – С. 82–87.
64. *Афанасьев В.П., Панова Я.И.* Влияние потенциального рельефа сегнетоэлектрической подложки на свойства полупроводниковой пленки. // *ФТП*. – 1978. – Т. 12, Вып. 3. – С. 575–577.
65. *Afaaasjev V.P., Kramar G.P., Minina E.V.* The functional possibilities of ferroelectrio-semiconductor structure // *Ferroelectrics*. – 1988. – V. 87. – P. 197–204.
66. *Винокуров В.М.* Исследование процесса полировки стекла – М.: Маш. стр., 1967. – 196 с.
67. *Фридкин В.М.* Сегнетоэлектрики-полупроводники. – М.: Наука, 1976. – 408 с.

68. Круминь А.Э., Ильин У.Ю., Димза В.И. Поверхностные явления в прозрачной сегнетокерамике и их использование для записи информации. // Изв. АН Латв. ССР, сер. физ. и техн. наук. – 1982 – № 3. – С. 52–59.
69. Афанасьев В.П., Минина Е.В., Панова Я.И. Влияние выбора материалов и условий формирования на свойства структуры сегнетоэлектрик-полупроводник // Тез. Докл. XI Всесоюзн. конф. по микроэлектронике – Тбилиси, 1987. – Т. 1. – С. 85.
70. Бьюб Р. Фотопроводимость твердых тел. – М.: изд-во ИЛ, 1962.
71. Роуз А. Основы теории фотопроводимости / Пер. с англ. под ред. С.М. Рывкина. – М.: Мир, 1966. – 192 с.
72. Шейнкман М.К., Шик А.Я. Долговременная релаксация и остаточная проводимость в полупроводниках // ФТП. – 1976. – Т. 10. Вып. 2. – с. 209–233.
73. Шейнкман М.К., Маркевич И.В., Хворостов В.А. Модель остаточной проводимости в полупроводниках и ее параметры в CdS:Ag:Cl / ФТП. – Т. 5, Вып. 10. – С. 1904–1911.
74. Рывкин С.М. О природе так называемой «аномальной проводимости». // ФТП. – 1974. – Т. 8. Вып. 2. – С. 373–382.
75. Рывкин С.М., Тархин Д.В. «Замороженная» проводимость и фотопроводимость в кремнии с  $p$ - $n$  переходом при низких температурах // ФТП. – 1973. – Т. 7. – Вып. 7. – с. 1447–1449.
76. Механизм замороженной (остаточной) проводимости полупроводников. / В.Б. Сандомирский, А.Г. Ждан, М.А. Мессерер и др. // ФТП. – 1973. – Т. 7. – Вып. 7. – С. 1447–1449.
77. Абдишов А.Ш., Кязымзаде А.Г. Аномальная фотопроводимость в монокристаллах электронного селенида индия // ФТП. – 1975. – Т. 9. Вып. 10. – С. 1970–1975.
78. Голыниная Г.И., Деркач В.П., Некрасов Д.М. Анализ и выяснение возможностей практического применения эффекта полупроводниковой памяти, обусловленной неравновесными электронными процессами // Эффекты памяти и фотопроводимость в неоднородных полупроводниках: Сб. статей. – Киев, 1974. – С. 31–32.
79. Afanasjev V.P., Panova Ja.L., Passynkov V.V. The use of ferroelectric ceramics as an active substrate for electric field and light controlled semiconductor resistors. / *Ferroelectrics*. – 1978. – V. 22, – P. 793–794.

80. *Соснин А.В.* Физические процессы в структурах сегнетоэлектрик-полупроводник при воздействии оптического излучения. Фотоэлектроника, – 7, 1998. С. 93–97.
81. *Гончаров А.Д., Мальцев А.Ф., Примаченко П.П.* Влияние сегнетоэлектрической подложки на проводимость теллура // ФТП. – 1969. – Т. 3. № 1. – 102–106.
82. *Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики* / Смоленский Г.А., Боков В.А., Исупов В.А. и др. – Л.: Наука, – 1971. – 476 с.
83. *Crawford G.C., English F.L.* Ceramic ferroelectric field effect studies // IEEE Trans. Electron Devices-1969. – V. ED-16, – N 6. – P. 525–532.
84. *Афанасьев В.П.* Исследование структуры сегнетоэлектрик-полупроводник с целью создания на ее основе управляемых тонкопленочных резисторов с памятью: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. – Л.: ЛЭТИ, – 1977.
85. *Функциональные возможности структуры сегнетоэлектрик-полупроводник.* / В.П.Афанасьев, В.А. Кротов, Е.В. Минина и др. // Сб. науч. тр. / Ленингр. Электротехн. ин-т им. В.И. Ульянова (Ленина). – Л.: 1984. – Вып. 338. – С. 98–101.
86. *Афанасьев В.П., Кротов В.А., Панова Я.И.* Влияние сегнетоэлектрической подложки на температурную чувствительность проводимости пленки полупроводника // В кн. «Сегнетоэлектрики и пьезоэлектрики»: Сб. науч. тр. – Калинин: КГУ, 1984. – С. 82–90.
87. *Heuman P.M., Hilmeier G.H.* A ferroelectric field effect device. // Proc.IEEE. – 1966. – V. 54, N 6. – P. 842–848.
88. *Материалы для термочувствительных резисторов со структурой сегнетоэлектрик-полупроводник* / В.П. Афанасьев, В.А. Кротов, Е.В. Минина, Я.И. Панова // В кн. «Тепловые приемники излучения». – Л.: ГОИ. – 1983. – С.77–78.
89. *Афанасьев В.П., Пасынков В.В., Хюбнер И.* Исследование доменной структуры сегнетоэлектриков с помощью жидких кристаллов. // Изв. ЛЭТИ: Сб. науч. тр. / Ленингр. электротех ин-т им. В.И. Ульянова (Ленина). – Л.: 1979. – Вып. 250. – С. 137–141.
90. *Афанасьев В.П., Минина Е.В., Панова Я.И.* Терморезисторы с перестраиваемыми температурными характеристиками // В кн. «Тепловые приемники излучения». – Л.: ГОИ. –1988. – С. 35–36.
91. Устройства отображения информации на структурах сегнетоэлектрик-полупроводник. / В.П. Афанасьев, Г.П. Крамар, В.В. Пасынков и др. // Изв. ЛЭТИ Сб.науч.тр. / Ленингр. электро-

- тех ин-т им. В.И. Ульянова (Ленина). – Л.: 1988. – Вып. 395. – С. 49–53.
92. *Пасынков В.В.* Интерпретация свойств структур металл–сегнетоэлектрик–полупроводник на основе различных модельных представлений // Изв. ЛЭТИ Сб. науч. тр. / Ленингр. электротехн ин-т им. В.И.Ленина. – Л: 1991. – Вып. 433. – С. 82–87.
  93. *Афанасьев В.П., Базарова Л.Ф., Минина Е.В.* Исследование процессов переключения монокристаллических и керамических сегнетоэлектриков при пониженных температурах // Тез. докл. XII Всесоюа конф. по физике сегнетоэлектриков – Ростов-на-Дону: РГУ. – 1989. – Т. 3. – С. 160.
  94. *Эффекты* переключения легированного триглицин-сульфата в структурах с различными электродами / В.П. Афанасьев, В.В. Ефимов, Р.В. Корина и др. // Тез. докл. 1 Советско-польского симпозиума по физике сегнетоэлектриков и родственных материалов – Киев: ИТФ. – 1990. – С. 104–105.
  95. *Справочник по инфракрасной технике.* Том 3. Приборная база инфракрасных систем. Под ред. У.Вульф. – М.:Мир. 1999 г. –472 с.
  96. *Рывкин С.М.* Фотоэлектрические явления в полупроводниках – М.:Физматгиз.1963. – 494 с.
  97. *Аут И., Генцов Д., Герман К.* Фотоэлектрические явления. Пер. с немецк. – М.: Мир, 1980. – С. 208.
  98. *Шеннон К.Э.* Работы по теории информации и кибернетики – Киев: Вища школа, 1982.
  99. *Гитис Э.И.* Преобразователи информации для электронных цифровых вычислительных устройств. – М.: Энергия, 1975.
  100. *Мирошников М.М.* Теоретические основы оптикоэлектронных приборов: Учебн. пособие приборостроительных вузов. – 2-е изд., перераб. и доп. – Л: Маш.стр., 1983. – 696 с.
  101. *Грязин Г.Н.* Оптико-электронные системы для обзора пространства Системы телевидения – Л: Машиностроение, 1988. – 224 с.
  102. *Якушенков Ю.Г.* Теория и расчет оптикоэлектронных приборов. – М.:Сов. радио, 1980, 93 с.
  103. *Изнар А.Н., Павлов А.В., Федоров Е.Ф.* Оптикоэлектронные приборы космических аппаратов. – М.: Машиностроение, 1972. – С. 368.



104. *Катыс Г.П.* Оптикоэлектрон. системы обраб. информации. – М.: Маш. стр., 1973. – 448 с.
105. *Колобродов В.Г., Ш. Норберт.* Инфракрасная термография (физические основы, методы проектирования и контроля, применение): Учебн пособие для студентов специальности «Оптические приборы и системы». – К.: КПИ 1994. – 328 с.
106. *Ludwig D.E., Skow M.* – 1991. Vol. 1541. Infrared Sensors. – P. 73–82.
107. *P.R. Norton.* Infrared detectors in the next millenium. Proc. SPffi, V. 3698, P. 653–665 (1999).
108. *Sizov E.F.* Infrared Detectors. Outlook and Means. Semiconductor Physics, Qautum Electronics and Optoelectronics, V. 3. – P 52–58 (2000).
109. *Л.Н. Курбатов.* Основные направления разработок фотоприемников и фотоприемных устройств тепловидения в период 1970–1998 гг. Прикладная физика, № 3, 05–18 (1998).
110. *Мухеев П.А. и др.* ГУЛ ВНЦ ГОИ им. С. Вавилова. Требования к перспективным фотоприемным устройствам для оптикоэлектронных комплексов зондирования Земли, атмосферы и Космоса. Докл. на XVI Междунар. НТ конф. по фотоэлектронике и приборам ночного видения. – Москва 25–27 мая 2000 г.
111. *Kozlowski L.J. and Kosonocky W.F.* "Jiffrared Detector Arrays", in Handbook of Optics, editor by M.Boss, W. Van Stryland, D.R. Williams, and W.L. Wolfe, McGnwHill, New York, 1995.
112. *Vural K., Kozlowski L.J., Cooper D.E. et. al.* "2048 [2048 HgCdTe focal plane arrays for astronomy applications", Proceed. SPffi. – Vol. 3698. – 1999. – P. 2435.
113. *Tissof J.-L., Marion F.* "Collective FlipChip Technology for Infrared Focal Plane Arrays," Sensors and Materials (Japan): Vol. 12, – N 7, – P. 389–396 (2000).
114. *Курбатов Л.Н.* Очерк истории приемников ИК-излучения на основе халькогенидов свинца. Вопросы оборонной техники. Сер. 11. – Вып. 1 (148). НТУ «Информтехника». – 1996.
115. *Norton S.P.R.* Status of infrared detectors.// Proc. SPffi. – 1998. – Vol. 3379. – P. 102–114.
116. *Лавриненко В.В.* Пьезоэлектрические трансформаторы. – М.: Энергия. – 1975. – 112 с.

117. *Морозов А.И., Проклов В.В., Станковский Б.А.* Пьезоэлектрические преобразователи для радиоэлектронных устройств. – М.: Радио и связь, – 1981, – 184с.
118. *Соснин А.В.* Анализ функций акустоэлектронных устройств на базе структур сегентоэлектрик-полупроводник Межведомственный научный сборник «Фотоэлектроника», вып. 9. – Одесса, – 2000 г. – С. 138–143.
119. *Клочка С.Ф.* Исследование и разработка интегральных пьезоэлектрических фильтров объемных волн и функциональных элементов на их основе: Дисс. к.т.н. – Киев, 1981. – 272 с.
120. *Hetzler V., Wurfel P., Ruppel W.* Ferroelectric field effect in the films on TOS substrates. – *Ferroelectrics*, – 1978. – V. 22. – № 1/2. – P. 765.
121. *Шкловский Б.И., Эфрос А.Л.* Теория протекания и проводимости сильнонеоднородных сред – УФЖК, 1975. – Т. 117, – № 3. – С. 401.
122. *Логинов А.С.* и др., Письма в ЖЭТФ 86, 124 (2007).
123. *Tien-Kan Chung et. al.* Appl. Phys. Lett., 92, 112509 (2008).
124. *Ying-Hao Chu et. al.* Nature Mater., Adv. Online Publication (27 April 2008).
125. <http://publichenko.ru/articles/folder-nano/list-53>.

Навчальний посібник до курсу лекцій

**НОВІ РЕЧОВИНИ**  
**Частина 2**  
**П'єзоелектричні та сегнетоелектричні матеріали**

**Укладачі навчального посібника**

*Богорош* Олександр Терентійович, д.т.н., проф.

*Воронов* Сергій Олександрович, д.т.н., проф.

*Котовський* Віталій Йосипович, д.т.н., ст.н.с.

Під загальною редакцією проф. Богороша О.Т.

Київ – 2015